



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências



Universidade do Porto Faculdade de Ciências

Ano 2015

**Jorge Hamilton de
Andrade e Cardoso
Gomes**

**Propriedades de lamas de salinas de Aveiro, tendo
em vista aplicações dermoterapêuticas e
dermocosméticas**



Universidade de Aveiro Departamento de Geociências



Universidade do Porto Faculdade de Ciências
Ano 2015

**Jorge Hamilton de
Andrade e Cardoso
Gomes**

**Propriedades de lamas de salinas de Aveiro, tendo
em vista aplicações dermoterapêuticas e
dermocosméticas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Senhor Professor Doutor Engenheiro Fernando Ernesto Rocha de Almeida, Professor Associado no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, do Senhor Professor Doutor Delfim Fernando Gonçalves dos Santos, Professor Associado no Departamento de Tecnologia Farmacêutica da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto e do Senhor Doutor Engenheiro João Baptista Pereira Silva, Investigador da Unidade de Investigação GEOBIOTEC da FCT sediada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e mulher pelo incentivo e incansável apoio.

o júri

presidente

Professor Doutor Jorge Adelino Rodrigues da Costa
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Deolinda Maria dos Santos Flores Marcelo da Fonseca
Professora Catedrática na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Professor Doutor Eng. Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Celso de Sousa Figueiredo Gomes
Professor Catedrático Aposentado da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Iulio Bobos Radu
Professor Associado com Agregação na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Professor Doutor Delfim Fernando Gonçalves dos Santos
Professor Associado na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

Professora Doutora Maria Helena dos Anjos Rodrigues Amaral
Professora Auxiliar na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

Doutor Eng. João Batista Pereira Silva
Investigador da Unidade de Investigação GEOBIOTEC da FCT sediada no
Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de expressar os meus agradecimentos a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, colaboraram e me ajudaram a concretizar este projecto, em especial:

ao Sr. Prof. Doutor Engenheiro Fernando de Almeida, orientador científico deste projecto por me ter encaminhado neste desafio. Os seus conhecimentos, o entusiasmo proporcionaram, não só uma nova visão sobre certos problemas desta área de investigação, como também um crescente interesse pela mesma. O seu contributo, disponibilidade e forma de agir foram muito para além da sua função de orientador;

ao Sr. Prof. Doutor Delfim Santos, co-orientador desta tese, agradeço toda a dedicação, orientação, disponibilidade, visão pragmática que, por várias vezes, me possibilitaram ultrapassar dúvidas e problemas. Agradeço-lhe ainda o empenho com que, numa fase inicial deste trabalho, estabeleceu contactos com o director da FFUP para que este projecto pudesse avançar. A sua colaboração foi fundamental muito para além da sua função de co-orientador;

ao Sr. Doutor Eng. João Silva, co-orientador desta tese, agradeço a confiança, orientação, disponibilidade e inextinguível incentivo do primeiro ao último dia, apesar da distância esteve sempre presente, partilhando o seu conhecimento e qualidade científica. Agradeço-lhe ainda as palavras incentivadoras e animadoras que me ajudaram em momentos menos bons;

ao Sr. Prof. Doutor Celso Gomes pela sua amizade, ajuda permanente no esclarecimento de dúvidas e interrogações que surgiram na preparação da tese, disponibilidade e inextinguível apoio e incentivo do primeiro ao último dia. Agradeço-lhe ainda a sugestão deste tema. Para além do âmbito deste trabalho, agradeço-lhe os ensinamentos e o rigor pela investigação sendo um exemplo ao longo de todos estes anos;

ao Sr. Prof. Doutor José Cavaleiro e à Sra. Doutora Ana Gomes, especialistas do grupo de QOPNA do Depart. de Química da Univ. de Aveiro, a receptividade e disponibilidade para a colaboração no estudo dos compostos orgânicos;

à Sra. Prof. Doutora Maria Eduarda Pereira, CESAM da Univ. de Aveiro, a colaboração no estudo para a detecção e quantificação de mercúrio e outros metais pesados;

ao Sr. Prof. Doutor Jorge Saraiva, coordenador da Plataforma Multidisciplinar de Alta Pressão da Univ. de Aveiro, a colaboração na avaliação da eficácia de dois tipos de equipamentos usados para esterilizar as lamas;

ao Sr. Prof. Doutor Sousa Lobo pela calorosa receptividade e autorização para que esta investigação pudesse, também, efectuar-se no Depart. de Tecnologia Farmacêutica da FFUP;

à Sra. Prof. Doutora Helena Amaral pela disponibilidade, ajuda na aplicação das técnicas analíticas e na discussão dos resultados alcançados;

à Jeane Menezes pela sua ajuda no laboratório e boa disposição;

à Mestre Eng. Cristina Sequeira pela sua disponibilidade e atenção;

aos Srs. José, João e Paulo, marnotos na salina de Santiago da Fonte pela sua ajuda na recolha das amostras de lama e de água;

aos colegas Carlos Grangeia, Carla Candeias e Paulo Miranda a boa disposição partilhada.

palavras-chave

Salinas, Lama, Geofísica, Mineralogia, Geoquímica, Refinação, Beneficiação, Desenvolvimento de Formulações, Microbiologia.

resumo

Desde tempos históricos que diferentes tipos de lama são utilizados para aplicações externas no corpo humano, para fins terapêuticos e cosméticos. As lamas cuja beneficiação e caracterização físico-química são apresentadas nesta dissertação são formadas no ambiente hipersalino que existe nas salinas da Troncalhada e de São Tiago da Fonte, localizadas no estuário do rio Vouga, em Aveiro, Portugal.

As salinas são constituídas por uma sequência de tanques onde, no período de verão, da água do mar e por evaporação natural, se produz sal marinho que precipita no último tanque (o cristalizador) do qual é extraído. Na base dos tanques ocorrem lamas que correspondem a sedimentos constituídos por material argiloso de cor preto-cinza e que incorporam argila, silte, areia, bioclastos, sal, matéria orgânica e gás.

A componente inorgânica da lama extraída do cristalizador foi estudada por Difrakção de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX), enquanto a componente orgânica da mesma lama foi estudada por Cromatografia de Gás-Espectrometria de Massa (GC-MS). Os estudos efectuados incidiram sobre amostras representativas de lama, obtidas antes e após refinação e beneficiação a que foi submetida a lama tal-qual colhida nas salinas.

Foram utilizados métodos geofísicos para caracterizar e distinguir as lamas depositadas na época de safra e no período de interregno. Para o efeito, foram cravados tubos amostradores no sedimento que reveste o fundo dos tanques, tubos que seguidamente foram transportados para o laboratório para medição da condutividade eléctrica do topo até à base da coluna de sedimento amostrado.

A refinação foi efectuada por elutriação de suspensões aquosas de lama utilizando um equipamento desenvolvido para o efeito e que permitiu concentrar a lama fina no *overflow*.

Após floculação, sifonagem da água sobrenadante, dessalinização e centrifugação a lama refinada e beneficiada pôde ser incorporada em formulações com objectivos terapêuticos e cosméticos.

O estudo microbiológico efectuado nas amostras de lama com sal e sem sal e na água das salinas permitiu identificar diversos tipos de bactérias e colónias presentes na lama e avaliar também os processos de esterilização testados.

Concluiu-se que a lama hipersalina ou dessalinizada resultante do processamento a que foram submetidas, não deve ser aplicada ou incorporada em formulações tal-qual, pelo facto de em ambas terem sido identificadas bactérias como é o caso de *Clostridium perfringens*. Não obstante, se submetidas a esterilização utilizando autoclave a lama salina refinada e beneficiada poderá ser aplicada como peloide extemporâneo.

Assim sendo foram desenvolvidas formulações dermatoterapêuticas e dermocosméticas contendo lama beneficiada e dessalinizada e esterilizada termicamente.

keywords

Salt pans, Mud, Geophysics, Mineralogy, Geochemistry, Refining, Beneficiation, Formulations Development, Microbiology.

abstract

Since historical times several types of mud has been used for external applications on the human body, for therapeutic and cosmetic purposes. The muds whose physicochemical characterization, refining and beneficiation are presented in this dissertation are formed in the hypersaline environment that occurs in the salt pans of Troncalhada and S. Tiago da Fonte, both located in the estuary of river Vouga, in Aveiro, Portugal.

Salt pans consist of a sequence of tanks where, during the summer, the sea water through natural evaporation leads to the precipitation of marine salt inside the last tank of the sequence called crystallizer. At the base of the tanks mud is deposited which in fact is a sediment consisting of black-gray clay material that incorporates clay, silt, sand, bioclasts, salt, organic matter and gas.

The mineralogy and geochemistry of the inorganic component of the mud withdrawn from the crystallizer were studied by X-ray diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF). Also, the organic component of the same mud was studied by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Analyses were carried out on representative samples of mud before and after being submitted to refining and beneficiation.

Geophysical studies were carried out in order to characterize and distinguish the mud deposited at the time of salt harvest from the mud deposited during the interregnum. To accomplish this goal, one sampler tube was pushed into the sediment found at the bottom of the tanks and the sampled sedimentary columns were then transported to the laboratory for measuring the electrical conductivity from the top to the bottom of the sedimentary column.

Mud refining was carried out through the elutriation of an aqueous slurry of mud using one equipment we have developed to concentrate the mud fine fraction in the overflow.

After flocculation, siphonation of supernatant water, salt washing and centrifugation the beneficiated mud could be incorporated into formulations for potential therapeutic and cosmetic applications.

The microbiological studies being carried out allowed the identification of several bacteria species and colonies existent both in mud (with and without salt) and in sea water. The sterilization processes being adopted have been assessed.

It was concluded that either the hypersaline or the desalinized mud resulting from the refining/beneficiation processing should not be applied or incorporated into formulations as such, because they contain bacteria species such as *Clostridium perfringens*. Nevertheless, after being submitted to sterilization using one autoclave the beneficiated saline mud could be applied as an extemporaneous pelloid. Dermotherapeutic and dermocosmetic formulations containing the processed, desalinized and thermally sterilized mud have been developed.

ÍNDICE

	Página
O Júri	
Agradecimentos	
Palavras-chave / resumo	
Keywords / abstract	
Capítulo 1 - Introdução, objectivos e estrutura da tese	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objectivos	1
1.3 Estrutura da tese	2
Capítulo 2 - Estado da arte	5
2.1 Conceitos de peloide	5
2.2 História do uso e da investigação de peloides	5
2.3 Classificação de peloides	8
2.4 Principais critérios de avaliação de peloides usados em balneoterapia	12
2.5 Peloterapia	13
2.6 Mecanismos da acção e interesse terapêutico dos peloides	14
2.7 Maturação do peloide	15
2.8 Lamas salinas do Mar Morto	17
2.9 Lamas salinas do Mar Menor	19
2.10 Lamas salinas do Mar Chiquita, na Argentina	19
2.11 Lamas salinas dos lagos salinos da Roménia	21
2.12 Lamas salinas da Eslovénia	21
2.13 Lamas/peloides de Cuba	23
Capítulo 3 - Salinas de Aveiro	27
3.1 Introdução	27
3.2 Características gerais da água do mar	30
3.3 Actividade salícola em Aveiro	32
3.4 Calendarização da safra do sal	35
3.5 Salinas de Santiago da Fonte: Trabalhos preparatórios da safra	36
3.6 Safra nas salinas de Santiago da Fonte	39
Capítulo 4 - Amostragem de lamas e águas	45
4.1 Enquadramento	45

4.2 Plano de amostragem	47
4.3 Amostragem de lamas manipuladas e esterilizadas para estudos microbiológicos	51
4.4 Amostragem de água	52
Capítulo 5 - Zonografia geofísica do sedimento de fundo dos tanques	55
5.1 Materiais e métodos	55
5.2 Salinas da Troncalhada:	57
5.2.1 Saídas gráficas	57
5.2.2 Medições de controlo e referências adoptadas	58
5.2.3 Medição e descrição	59
5.3 Campanha de medição de resistividades eléctricas nos pré-cristalizadores e cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte	72
5.3.1 Saídas gráficas	73
5.3.2 Medição e descrição	73
5.4 Avaliação	80
Capítulo 6 - Refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte	83
6.1 Introdução	83
6.2 Materiais e métodos	83
6.3 Resultados	91
6.3.1 Relação entre a densidade e o calibre de duas partículas em regime laminar e turbulento	91
6.3.2 Velocidade ascendente e velocidades finais, em regimes de Stokes e de Newton, no equipamento	92
6.4 Avaliação	98
Capítulo 7 - Estudo textural ou granulométrico	101
7.1 Materiais e métodos	101
7.2 Metodologia utilizada	104
7.3 Resultados	108
7.4 Avaliação	115
Capítulo 8 - Análise mineralógica das lamas e do sal	117
8.1 Introdução	117
8.2 Materiais e métodos	117
8.3 Resultados	119
8.4 Cristais de epsomite	121
8.4.1 Descrição	121
8.4.2 Resultados e avaliação	124

Capítulo 9 - Análises químicas de lamas e sais	125
9.1 Análises químicas de lamas	125
9.1.1 Materiais e métodos	125
9.1.2 Resultados e avaliação	126
9.1.3 Avaliação	131
9.2 Campanha de amostragem de lama salina nos pré-cristalizadores e cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte	132
9.2.1 Introdução	132
9.2.2 Resultados	133
9.2.3 Avaliação	138
9.3 Água das salinas e produtos da sua precipitação química	139
9.3.1 Análises químicas do sal	139
9.3.2 Materiais e métodos	139
9.3.3 Resultados e avaliação	141
9.4 Extração de magnésio	143
9.4.1 Introdução	143
9.4.2 Materiais e métodos	143
9.4.3 Resultados e avaliação das amostras com referências, CSCA-C1, CSCA-L1 e SAL	144
9.5 Análise do mercúrio presente nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte	145
9.5.1 Introdução	145
9.5.2 Materiais e métodos	145
9.5.3 Resultados	145
9.6 Análise geoquímica relativa à presença de metais pesados nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte	146
9.6.1 Introdução	146
9.6.2 Materiais e métodos	146
9.6.3 Resultados	146
9.7 Determinação do valor de pH	147
9.7.1 Materiais e métodos	147
9.7.2 Resultados e avaliação	148
9.8 Factores de risco	149
9.8.1 Resultados	150
9.8.2 Avaliação	152
9.9 Quantificação da matéria orgânica	153
9.10 Estudo dos compostos orgânicos existentes na lama das salinas de Santiago da Fonte	154
9.10.1 Introdução	154

9.10.2	Materiais e métodos	154
9.10.3	Resultados e avaliação	155
<hr/>		
Capítulo 10 - Desenvolvimento de formulações contendo lama das salinas de Santiago da Fonte, em Aveiro, para aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas		159
<hr/>		
10.1	Introdução	159
10.2	Materiais e métodos	159
10.3	Resultados e discussão	163
10.4	Avaliação	165
<hr/>		
Capítulo 11 - Microbiologia		167
<hr/>		
11.1	Introdução	167
11.2	Materiais e métodos	169
11.3	Resultados dos estudos microbiológicos das lamas, antes da esterilização	173
11.4	Resultados dos estudos microbiológicos das lamas, após esterilização	175
11.5	Discussão / Avaliação	179
<hr/>		
Capítulo 12 - Lamas de Salinas de Aveiro: Da investigação ao mercado, uma breve abordagem		181
<hr/>		
12.1	Introdução	181
12.2	Análise S.W.O.T. do projecto lamas de salinas de Aveiro	182
12.3	Mercado de cosméticos contendo lamas de salinas	184
12.4	Avaliação	186
<hr/>		
Capítulo 13 - Conclusões e propostas de trabalhos futuros		189
<hr/>		
Referências bibliográficas		201
<hr/>		
Anexos		
<hr/>		

Capítulo 2 - Estado da arte

Fig.2.1 - Esquema com a distinção de peloide natural e de peloide s.s (<i>in</i> Gomes <i>et al.</i> 2013c).	11
Fig.2.2 - Aplicação de um peloide (<i>in</i> Gomes & Silva, 2010).	13
Fig.2.3 - Pormenor de uma queratose facial, antes e após, tratada com produtos (sal e lama) do mar morto, <i>in</i> Mindful Minerals (2014).	18
Fig.2.4 - Imagem legendada, " <i>applying mineral mud while having fun at the Dead Sea</i> ", <i>in</i> "Israel Travelling and Tours" (2014).	18
Fig.2.5 - Vista das salinas do Mar Morto (<i>in</i> Dead Sea, 2014).	18
Fig.2.6 - Vista das salinas do Mar Morto perto de Ein Bokek do lado sul do canyon (<i>in</i> The Agrarian, 2014).	18
Fig.2.7 - Pacientes usando cataplasmas de lama recolhida do fundo do Mar Menor (<i>in</i> Mar Menor, 2014a e Mar Menor, 2014b).	19
Fig.2.8 - Imagem de satélite do Mar Menor, Google Earth.	19
Fig.2.9 - Divulgação de ofertas de tratamentos em spas na Eslovénia (<i>in</i> Slovenian, 2014).	22
Fig.2.10 - Complexo Thalasso Spa center dentro das Salinas de Sečovlje (<i>in</i> Glavas & Kovac, 2014b).	23
Fig.2.11 - Imagem das Salinas de Frank País, em Cuba, adaptada do Google Earth.	25

Capítulo 3 - Salinas de Aveiro

Fig.3.1 - Planta do salgado de Aveiro (<i>in</i> prof2000, 2014).	28
Fig. 3.2 - Pesos (em gramas) da água e dos principais minerais dissolvidos existentes num quilograma de água do mar segundo Thompson & Turk (1993) (<i>in</i> Gomes & Silva, 2006a).	31
Fig.3.3 - Localização das Salinas da Troncalhada e S.Tiago da Fonte relativamente ao mar (Oceano Atlântico). Imagem adaptada do Google Earth.	32
Fig.3.4 - Imagem das Salinas da Troncalhada adaptada do Google Earth: 1 e 3 Cristalizadores, 2 e 4 Pré-cristalizadores, 5 Cabeceiras, 6 Talhos, 7 e 8 Sobre-cabeceiras, 9 Caldeiros, 10 Algibés, 11 e 12 Viveiros.	33
Fig.3.5 - Imagem das Salinas de Santiago da Fonte adaptada do Google Earth.	34
Fig.3.6 - Pormenor dos cristais de sal incorporados na lama.	34
Fig.3.7 - Pormenor da fracção arenosa da lama rejeitada durante os trabalhos preparatórios na salina de Santiago da Fonte.	35
Fig. 3.8 - Pormenor de bioclasto e alga na lama rejeitada durante os trabalhos preparatórios na salina de Santiago da Fonte.	35
Fig.3.9 - Marnoto (Sr. João) reparando as tábuas do cristalizador para o início da safra.	35
Fig.3.10 - Pormenor das Fendas de retracção do material argiloso do fundo do evaporador, no período vazamento dos tanques.	35
Fig.3.11 - Salina de Santiago da Fonte alagada.	36
Fig.3.12 - Pormenor das algas na salina em fase de drenagem.	36
Fig.3.13 - Limpeza das algas e regularização dos fundos dos tanques com <i>arzil</i> .	36
Fig.3.14 - Pormenor do Vieiro.	37
Fig. 3.15 - Vasculho.	37
Fig.3.16 - Círcio após nivelamento e compactação dos fundos dos cristalizadores da salina de Santiago da Fonte.	38
Fig.3.17 - Pormenor do fundo dos tanques dos cristalizadores da salina de Santiago da Fonte após passagem do círculo.	38

Fig.3.18 - Pormenor do arrasto e junção do sal precipitado no fundo do cristalizador com auxílio da <i>rasoila</i> , posicionando-se o marnoto na parte central do tanque.	38
Fig.3.19 - Marnotos na safra do sal.	39
Fig.3.20 - Aspecto dos cristalizadores e pré-cristalizadores durante o período da safra.	39
Fig.3.21 - Pormenor da recolha central do sal no cristalizador.	40
Fig.3.22 - Pormenor do sal na <i>praia</i> ou seja ao fundo dos cristalizadores para posteriormente ser transportado para o monte de sal.	40
Fig.3.23 - Esquema de uma salina, típica de Goa, as setas representam o movimento da salmoura e os triângulos a localização dos montes de sal (<i>in Mani et al.</i> , 2012).	42
Fig.3.24 - Sais precipitados da água do mar (<i>in Gomes</i> , 1990)	43
Fig.3.25 - Cobertura do monte de sal para protecção da chegada das chuvas, salinas de Santiago da Fonte.	43
Fig.3.26 - Monte de sal protegido com toldos e redes.	43

Capítulo 4 - Amostragem de lamas e águas

Fig.4.1 - Imagem da Salina da Troncalhada adaptada do Google Earth: 1 e 3 Cristalizadores, 2 e 4 Pré-cristalizadores, 5 Cabeceiras, 6 Talhos, 7 e 8 Sobre-cabeceiras, 9 Caldeiros, 10 Algibés, 11 e 12 Viveiros.	45
Fig.4.2 - Os círculos de cor laranja assinalam os locais de amostragem na Salina da Troncalhada, (imagem adaptada do Google Earth).	46
Fig.4.3 - Imagem das Salinas de Santiago da Fonte, as setas de cor amarela assinalam os locais de amostragem, adaptada do Google Earth.	46
Fig. 4.4 - Pormenor do tubo amostrador (PVC, com diâmetro 3,7cm) referenciado.	49
Fig.4.5 - Cravação do tubo de colheita da amostra no tanque cristalizador.	49
Fig.4.6 - Recolha do tubo usado na colheita de uma amostra no tanque evaporador da salina.	49
Fig.4.7 - Preparação do tubo amostrador para cravação no pré-cristalizador das Salinas de Santiago da Fonte.	50
Fig.4.8 - Pormenor do tubo amostrador cravado no pré-cristalizador das Salinas de Santiago da Fonte.	50
Fig.4.9 - Equipamento para cravação de tubos amostradores e bombagem para obtenção de vácuo no processo de amostragem.	50
Fig.4.10 - Recuperação da amostra no interior do tubo de PVC.	50
Fig.4.11 - Pormenor passagem do fio de metal para corte do sedimento.	51
Fig.4.12 - Duas meias canas contendo o respectivo sedimento acondicionadas após a realização de ensaios de resistividade.	51
Fig. 4.13 - Esquema de amostragem das lamas para ensaios microbiológicos.	52
Fig.4.14 - Pormenor da garrafa com água hipersalina para análise microbiológica.	53
Fig.4.15 - Colocação do filtro no tanque cristalizador e uma das barricas usadas para transporte da água.	53
Fig.4.16 - Filtro instalado no cristalizador para posteriormente ser colocada a bomba no interior.	54
Fig.4.17 - Bomba utilizada.	54
Fig.4.18 - Pormenor da recolha de água hipersalina, efectuada no cristalizador, para análise microbiológica.	54
Fig.4.19 - Recolha de uma amostra da água armazenada no depósito para análise microbiológica.	54

Capítulo 5 - Zonografia Geofísica do Sedimento de Fundo dos Tanques

Fig.5.1 - Tubo com a amostra no qual foram feitos furos longitudinais com dois centímetros de espaçamento.	55
Fig.5.2 - Pormenor dos furos equidistantes.	55
Fig.5.3 - Pormenor do Resistivímetro.	56
Fig.5.4 - Pormenor da aquisição de resistividades ao longo da "carotte": A e B – corrente eléctrica; M e N - eléctrodos.	56
Fig.5.5 - Esquema adoptado para a aquisição de dados.	56
Fig.5.6 - Pormenor do dispositivo de aquisição de resistividade eléctrica da água em fase de teste.	57
Fig.5.7 - Gráfico com os valores da resistividade eléctrica medidos em todas as amostras.	57
Fig.5.8 - Gráfico com a variação da resistividade eléctrica em profundidade das amostras: 3-1-1 e 3-0-1; 3-0-1 e 3-0-2.	58
Fig.5.9 - Pormenor da aquisição de resistividades eléctricas ao longo da "carotte" da amostra 3-0-2 (após 20 dias).	58
Fig.5.10A - Valores da resistividade das amostras 1-0 e 1-1 em função da profundidade.	59
Fig.5.10B - Descrição textural das amostras 1-0 (antes da safra) e 1-1 (após a safra).	59
Fig.5.11A - Valores da resistividade das amostras 2-0 e 2-1 em função da profundidade.	60
Fig.5.11B - Descrição textural das amostras 2-0 (antes da safra) e 2-1 (após a safra).	60
Fig.5.12A - Valores da resistividade das amostras 3-0 e 3-1 em função da profundidade.	61
Fig.5.12B - Descrição textural das amostras 3-0 (antes da safra) e 3-1 (após a safra).	61
Fig.5.13 - Valores de resistividade da amostra 4-0 em função da profundidade.	62
Fig.5.14A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 5-0 em função da profundidade.	63
Fig.5.14B - Descrição textural das amostras 5-0 (antes da safra).	63
Fig.5.15A - Valores da resistividade das amostras 6-0 e 6-1 em função da profundidade.	64
Fig.5.15B - Descrição textural das amostras 6-0 (antes da safra) e 6-1 (após a safra).	64
Fig. 5.16C - Pormenor das algas verdes no topo do tubo amostrador da amostra (6-1).	65
Fig.5.17 - Valores de resistividade da amostra 7-0 em função da profundidade.	65
Fig.5.18A - Valores da resistividade das amostras 8-0 e 8-1 em função da profundidade.	66
Fig.5.18B - Descrição textural das amostras 8-0 (antes da safra) e 8-1 (após a safra).	66
Fig.5.19A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 9-0 em função da profundidade.	67
Fig.5.19B - Descrição textural das amostras 9-0 (antes da safra).	67
Fig.5. 20A - Valores da resistividade das amostras 10-0 e 10-1 em função da profundidade.	68
Fig.5.20B - Descrição textural das amostras 6-0 (antes da safra) e 6-1 (após a safra).	68
Fig.5.21A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 11-0 e em função da profundidade.	69
Fig.5.21B - Descrição textural das amostras 11-0 (antes da safra).	69
Fig.5. 22A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 12-1 em função da profundidade.	70
Fig.5.22B - Descrição textural da amostra 12-1 (após a safra).	70
Fig.5.23 - Gráfico global respeitante aos valores de resistividade eléctrica medidos em todas as amostras colhidas antes da safra.	71

Fig.5.24 - Gráfico global respeitante aos valores da resistividade eléctrica medidos em amostras colhidas depois da safra.	72
Fig.5.25 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos em todas as amostras colhidas.	73
Fig.5.26 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos nas amostras colhidas no cristalizador.	74
Fig.5.27A - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 1 colhida no cristalizador.	75
Fig.5.27B - Descrição textural da amostra 1.	75
Fig.5.28A - Amostra 3 respeitante ao cristalizador.	76
Fig.5.28B - Descrição textural da amostra 3.	76
Fig.5.29A - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 7 colhida no cristalizador.	77
Fig.5.29B - Descrição textural da amostra 7.	77
Fig.5.30A - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 8 colhida no cristalizador.	78
Fig.5.30B - Descrição textural da amostra 8.	78
Fig.5.31 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos nas amostras colhidas no pré-cristalizador.	79

Capítulo 6 - Refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte

Fig.6.1 - Recolha de lama durante os trabalhos de reparação do cristalizador pelos marnotos.	83
Fig.6.2 - Agitação da polpa nos bidões com capacidade máxima de 120 litros.	84
Fig.6.3 - Equipamento desenvolvido para a refinação e beneficiação de lama das salinas.	84
Fig. 6.4 - Esquema técnico do equipamento desenvolvido para refinar e beneficiar as lamas das salinas.	85
Fig.6.5 - Pormenor no tubo de separação granulométrica, dos locais de saída da polpa (parte superior) e do ar (na parte inferior).	86
Fig.6.6 - Pormenor técnico da redução do diâmetro do tubo interno na coluna.	86
Fig.6.7 - Bomba usada para transfegar a polpa para o reservatório 2 do equipamento.	87
Fig.6.8 - Pormenor do material retido no crivo com abertura de malha de 500µm.	87
Fig.6.10 - Equipamento usado para a centrifugação das lamas.	88
Fig.6.11 - Pormenor da lama após centrifugação.	88
Fig.6.12 - Metodologia adoptada para refinar e dessalinizar a lama (in Gomes, J. <i>et al.</i> , 2013d).	89
Fig.6.13 - Pormenor das espumas na secção superior do tubo (local de saída do <i>overflow</i>) formadas durante o processamento das lamas pelo equipamento.	90
Fig.6.14 - Pormenor da libertação das bolhas de ar no equipamento.	90
Fig.6.15 - Medição da salinidade da água nas salinas de Santiago da Fonte.	90
Fig.6.16 - Gráfico relativo à velocidade final <i>versus</i> diâmetro de partícula.	95
Fig.6.17 - Fluxograma mostrando a metodologia adoptada na refinação/beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte.	99

Capítulo 7 - Estudo textural ou granulométrico

Fig.7.1 - Fluxograma mostrando a metodologia e referências adoptadas no estudo textural das amostras de lama das salinas da Troncalhada.	101
Fig.7.2 - Fluxograma mostrando a metodologia adoptada na refinação da lama.	102
Fig.7.3 - Serie de peneiros da marca Retsch com aberturas de malha: 1000µm, 500µm, 250µm, 125µm e 63µm.	103

Fig.7.4 - Pormenor do crivo com abertura de malha 1000 μm .	103
Fig.7.5 - Equipamento granulómetro.	103
Fig.7.6 - Pormenor do equipamento granulómetro.	103
Fig.7.7 - Bacia com amostras de lama dispersa em água destilada.	104
Fig.7.8 - Agitador agitando a polpa, mistura de lama/água destilada.	104
Fig.7.9 - Dois copos com diferentes capacidades contendo lamas com granulometria inferior a 63 μm ; o de maior capacidade comporta lama Tal e Qual (TQ) e o de menor capacidade contém lama LCS.	105
Fig. 7.10 - Esquema adoptado para a realização da análise granulométrica por via húmida na lama com referência TQ.	106
Fig.7.11 - Esquema adoptado para a realização das análises granulométricas por via húmida nas lamas com referência LCS e LSS.	107
Fig.7.12 - Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama TQ.	108
Fig.7.13 - Curva granulométrica da lama TQ.	108
Fig.7.14 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama TQ < 63 μm .	109
Fig.7.15 - Histograma de distribuição dimensional do grão da lama TQ < 63 μm .	109
Fig.7.16 - Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LCS).	110
Fig.7.17 - Curva granulométrica da lama LCS.	110
Fig.7.18 - Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LSS).	111
Fig.7.19 - Curva granulométrica da lama LSS (overflow).	111
Fig.7.20 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama LSS < 63 μm .	112
Fig.7.21 - Histograma de distribuição dimensional do grão da lama LSS < 63 μm .	112
Fig.7.22 - Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LCS) <63.	113
Fig.7.23 - Curva granulométrica da lama LSS (<i>underflow</i>).	113
Fig.7.24 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama LSS (<i>underflow</i>) < 63 μm .	114
Fig.7.25 - Histograma de distribuição dimensional do grão da lama LSS (<i>underflow</i>) < 63 μm .	114

Capítulo 8 - Análise Mineralógica das Lamas e do Sal

Fig.8.1 - Equipamento DRX.	118
Fig.8.2 - Pormenor do equipamento de DRX.	118
Fig.8.3 - Separação da amostra utilizando um garrote.	118
Fig.8.4 - Amostra separada.	118
Fig. 8.5 - Amostras acondicionadas após a realização de ensaios.	118
Fig.8.6 - Difractograma da Lama Tal e Qual (Lama com sal).	119
Fig.8.7 - Difractograma da Lama (LSS).	120
Fig.8.8 - Difractograma de agregado orientado da Lama Sem Sal (LSS).	120
Fig.8.9 - Cristais na lama com sal (LCS).	121
Fig.8.10 - Cristal de epsomite.	121
Fig.8.11 - Lupa marca Nikon, modelo SMZ800 com câmara fotográfica acoplada a um computador portátil.	122
Fig.8.12 - Cristal de sal.	122
Fig.8.13 - Agregado de cristais de sal.	122
Fig.8.14 - Cristal de sal observado à lupa com ampliação de 22X.	122
Fig.8.15 - Cristal de sal observado à lupa com ampliação de 22X.	122
Fig.8.16 - Imagem obtida com auxílio de lupa binocular, com ampliação de 22X, mostrando cristais de hábito prismático crescendo nas paredes do cristal maior.	123
Fig.8.17 - Difractograma processado com auxílio do programa xpowder realizado ao cristal composto analisado, evidenciando a presença de epsomite (cor preto) e de hexahydrate (cor rosa).	123

Fig.8.18 - Diagrama de solubilidade do sistema K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O a 318 K formação de dois sais (Arcanite: K ₂ SO ₄ ; epsomite: MgSO ₄ • 7H ₂ O), <i>in</i> Wolmann & Voigt (2010).	124
Fig. 8.19 - Dependência da temperatura da fracção molar de MgSO ₄ da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O; (◊) estudo a 318 K; outros estudos (O) em 318 K; (►) e (◄) ponto triplo de sal, e (■) <i>in</i> Wolmann & Voigt (2010).	124

Capítulo 9 - Análises químicas de lamas e sais

Fig.9.1 - Foto do equipamento de FRX usado para determinar a composição química das amostras.	125
Fig.9.2 - Pormenor das pastilhas alinhadas no interior do equipamento para serem analisadas.	125
Fig.9.3 - Representação gráfica dos elementos menores das lamas LCS e LSS.	128
Fig.9.4 - Gráfico comparativo dos elementos maiores presentes nas lamas LCS e LMM.	129
Fig.9.5 - Gráfico comparativo dos elementos menores presentes nas lamas LCS e LMM.	131
Fig.9.6 - Esquema da recolha de subamostras provenientes de amostras colhidas no pré-cristalizador e no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte usando tubos amostradores.	132
Fig.9.7 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos maiores e menores obtidos nas amostras com referências (1C1 a 1C5) colhidas no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.	134
Fig.9.8 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos maiores e menores obtidos nas amostras com referências (1P1 a 1P5) colhidas no pré-cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.	134
Fig. 9.9 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos traço obtidos nas amostras com referências (1C1 a 1C5) colhidas no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.	137
Fig. 9.10 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos traço obtidos nas amostras com referências (1P1 a 1P5) colhidas no pré-cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.	138
Fig.9.11 - Oito garrafas plástico com capacidade de 0,5l contendo amostras de água recolhida no pré-cristalizador e no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte, durante a campanha de amostragem.	140
Fig.9.12 - Tabuleiros com água salina na estufa.	140
Fig.9.13 - Sais precipitados da amostra com referência 3HC.	140
Fig.9.14 - Pormenor de película de sal retirada da amostra com referência 3HC.	140
Fig.9.15 - Micronização do sal da amostra 3HC, num almofariz de porcelana.	140
Fig.9.16 - Pormenor do sal precipitado sobre a lama LCS.	143
Fig.9.17 - Equipamento usado na análise do mercúrio.	145
Fig.9.18 - Papel indicador universal de pH da marca Nahita.	147
Fig.9.19 - Papel indicador universal de pH da marca Riedel-de-Haën.	147
Fig.9.20 - Medição do pH na água da salina.	148
Fig.9.21 - Medição de pH nas lamas LCS.	148
Fig.9.22 - Medição do pH na lama LSS através da sonda da marca Hanna instruments modelo Hi 9025.	148
Fig. 9.23 - Tabela periódica evidenciando, quer os elementos químicos essenciais (cor verde), quer os elementos químicos tóxicos (cor laranja) para a saúde humana e, ainda, os elementos que podem ser tóxicos dependendo da dose. Fonte BGS-UK <i>in</i> Gomes & Silva (2006a).	149

Fig.9.24 - Esquema representando a metodologia adoptada para a determinação dos compostos orgânicos presentes nas lamas estudadas.	155
--	-----

Capítulo 10 - Desenvolvimento de formulações contendo lama das salinas de Santiago da Fonte, em Aveiro, para aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas

Fig.10.1 - Homogeneização das formulações contendo lama, utilizando o misturador Cito-ungator® Microcaya (Germany).	160
Fig.10.2 - Viscosímetro rotativo, da marca Brookfield, modelo DV-E 230 (Alemanha).	161
Fig.10.3 - Representação gráfica da tensão de corte (τ) vs razão ou velocidade de corte (γ) de alguns comportamentos reológicos.	161
Fig. 10.4 - Texturómetro Stable Micro Systems TA- XT2i (U.K.).	162
Fig. 10.5 - Formulação contendo 5% de lama (LSS).	163
Fig.10.6 – Reogramas das formulações contendo lama (LSS).	163
Fig.10.7 - Avaliação da firmeza das formulações contendo lama (LSS).	164
Fig. 10.8 - Avaliação da adesividade das formulações contendo lama (LSS).	164

Capítulo 11 - Microbiologia

Fig.11.1 - Pormenor dos contentores com lamas (TQ, LCS e LSS) e da garrafa de água hipersalina, lamas e água que foram submetidas a análise microbiológica	170
Fig. 11.2 - Esquema de amostragem das lamas para ensaios microbiológicos.	171
Fig.11.3 - Imagem de um Autoclave.	172
Fig.11.4 - Imagem de um equipamento de esterilização por pressão.	172
Fig.11.5 - Pormenor das lamas nos contentores após tratamento no autoclave.	172
Fig. 11.6 - Acondicionamento em mala térmica das lamas submetidas ao equipamento de esterilização por pressão para serem transportadas para o Laboratório de análise microbiológica.	172
Fig.11.7 - Pormenor das colónias desenvolvidas numa caixa de Petri com meio de cultura. Análise microbiológica efectuada nas lamas das salinas de Santiago da Fonte.	173
Fig.11.8 - Lamas, cultura de bactérias em tubos de ensaio, a turbação do meio de cultura é indicador do crescimento bacteriano, sentiu-se um odor bastante intenso, típico de <i>Clostridium perfringens</i> .	175

Capítulo 12 - Lamas de Salinas de Aveiro: Da investigação ao mercado, uma breve abordagem

Fig. 12.1 - Dermud Creme para Mãos, de Hidratação Intensiva, contem lama do Mar Morto, Laboratórios AHAVA.	184
Fig. 12.2 - Máscara de rejuvenescimento que contem lama do Mar Morto, Goldi Dead Sea mysteries.	184
Fig.12.3 - Lama do Mar Morto para espalhar pelo corpo, Laboratório Jericho Skin Care.	184
Fig.12.4 - Champôo contendo lama do Mar Morto na sua composição, Laboratório Jericho Skin Care.	184
Fig. 12.5 - Sabão contendo lama do Mar Morto, Laboratório AVANI – Dead Sea Cosmetics.	185
Fig.12.6 - Mascara facial contendo lama do Mar Morto, Laboratórios Ashtar.	185
Fig.12.7 - Lama do Mar Morto, Alma da Flor (Portugal).	185
Fig.12.8 - Fango Ecológico Termal Exportable (nome do produto), LACEMI contendo lamas extraídas de salinas cubanas, como BIDOS (Matanzas), Cuba.	185
Fig.12.9 - MudNett, lama natural do lago Techirghiol, Green Famaly.	185
Fig. 12.10 - Linha de produtos (água de salmoura, sais de banho, sal “peelings” e lama	186

salina, lepa vida) <i>in</i> Glavaš & Kovač (2014b).	
Fig. 12.11 - Sabão de sal, Beleza do Sal.	187
Fig. 12.12 - Esfoliante de sal, Beleza do Sal.	187
Fig. 12.13 - Sais de banho contendo sal, Beleza do Sal.	187
Fig.12.15 - Sal de banho com algas da marca Sea Originals.	188

Capítulo 13 - Conclusões e propostas de trabalhos futuros

Fig.13.1 - Fluxograma da refinação e beneficiação das lamas.	198
Fig.13.2 - Fluxograma (<i>in</i> Gomes <i>et al</i> 2014).	200

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Capítulo 2 - Estado da arte

Tabela 2.1 - Classificação Hidrológica Internacional e original de Peloides (Dax, France, 1949), <i>in</i> Gomes <i>et al.</i> 2013c.	9
Tabela 2.2 A - Mecanismos de acção e interesse terapêutico dos peloides (<i>in</i> Teixeira, 2011).	16
Tabela 2.2 B - Mecanismos de acção e interesse terapêutico dos peloides (<i>in</i> Teixeira, 2011).	16
Tabela 2.3 - Parâmetros físico-químicos das águas do Mar Chiquita, do Mar Morto e do Mar Menor (<i>in</i> Baschini <i>et al.</i> , 2012).	20
Tabela 2.4 - Composição da fase sólida das lamas do Mar Chiquita, do Mar Morto e do Mar Menor (<i>in</i> Baschini <i>et al.</i> , 2012).	20
Tabela 2.5 - Ensaio clínico realizados nas instalações hospitalares da província de Santiago de Cuba e Guantanamo ("fangos sulfurados de la salina" "Frank País), <i>in</i> Romero (2010).	25

Capítulo 3 - Salinas de Aveiro

Tabela 3.1 - salinas activas e respectivas áreas de implantação (<i>in</i> Ecosal, 2014).	29
Tabela 3.2 - Composição iónica da água oceânica com uma salinidade de 35,01 G (proporção de cloro de 19,381) (<i>in</i> Romero, 2010).	30
Tabela 3.3 - Composição típica da água do mar (em % em peso de cada sal) (<i>in</i> Romero, 2010).	31

Capítulo 6 - Refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte

Tabela 6.1 - Relação de calibres entre uma partícula de quartzo e uma de matéria orgânica.	91
Tabela 6.2 - Parâmetros usados.	92
Tabela 6.3 - Parâmetros e cálculos usados na determinação da velocidade ascendente.	92
Tabela 6.4 - Resultados das velocidades finais em regimes de Newton e Stokes e relação com os diâmetros máximos de transporte.	93
Tabela 6.5 - Velocidade de corte no tubo de separação.	93
Tabela 6.6 - Resultados das velocidades finais em regimes de Newton e Stokes e relação com os diâmetros máximos de transporte.	94
Tabela 6.7 - Boletim de procedimento, adaptado.	96

Capítulo 9 - Análises químicas de lamas e sais

Tabela 9.1 - Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) das amostras de lama, LCS e LSS.	126
Tabela 9.2 - Análise química (teores de elementos traço ou vestigiais, expressos em ppm) efectuada por FRX, nas lamas LCS e LSS.	127
Tabela 9.3 - Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) das amostras de lama LCS e LMM.	128
Tabela 9.4 - Análise química (teores de elementos menores e traço, expressos em ppm) presentes nas lamas LCS e LMM.	130
Tabela 9.5 - Análise química (teores dos elementos maiores e menores, expressos em %) efectuada por FRX.	133
Tabela 9.6 - Análise química (teores dos elementos traço ou vestigiais, expressos em	135

ppm) efectuada por FRX.	
Tabela 9.7 - Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) efectuada por FRX no sal das amostras com referências 1HP, 2HP, 3HP e 4HP colhidas no pré-cristalizador.	142
Tabela 9.8 - Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) efectuada por FRX no sal das amostras com referências 1HC,2HC,3HC e 4HC colhidas no cristizador.	142
Tabela 9.9 - Análise química (teores de elementos maiores e menores, expressos em %) determinada nas amostras com referências, CASCA-C1, CASCA-L1 e SAL.	144
Tabela 9.10 - Resultados da quantificação do mercúrio	145
Tabela 9.11 - Análise química (teores de metais pesados identificados e quantificados nas lamas com referências LSS, LCS, TQ, 0-1 Tronc e 1-1 Tronc.).	146
Tabela 9.12 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH. Fonte: BOE.262 (1990), Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003) <i>in</i> Pozo <i>et al.</i> (2010).	150
Tabela 9.13 - Análise química (teores de elementos traço, em ppm) efectuada nas amostras de lama com referências 1-0 P/63, 1-0 R/63 (antes da safra), 1-1P/63 e 1-1 R/63 (após a safra).	151
Tabela 9.14 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH, <i>in</i> Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro.	152
Tabela 9.15 - Compostos orgânicos presentes nos extractos de lama TQ.	156
Tabela 9.16 - Compostos presentes nos extractos de lama LSS.	157

Capítulo 11 – Microbiologia

Tabela 11.1 - Parâmetros analisados na lama das salinas de Santiago da Fonte.	170
Tabela 11.2 - Parâmetros analisados na água hipersalina proveniente das salinas de Santiago da Fonte.	170
Tabela 11.3 - Análise microbiológica da lama TQ da salina, antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.	174
Tabela 11.4 - Análise microbiológica da lama sem sal (LSS), antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.	174
Tabela 11.5 - Teste de desenvolvimento de <i>Clostridium perfringens</i> numa amostra de lama TQ, antes da esterilização.	174
Tabela 11.6 - Água da salina, antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.	175
Tabela 11.7 - Análise microbiológica da lama LSSTQ, após esterilização.	176
Tabela 11.8 - Análise microbiológica da lama LCSTQ, após esterilização.	176
Tabela 11.9 - Análise microbiológica da lama LSSA, após esterilização.	177
Tabela 11.10 - Análise microbiológica da lama LCSA, após esterilização.	177
Tabela 11.11 - Análise microbiológica da LSSP, após esterilização.	178
Tabela 11.12 - Análise microbiológica da LCSP, após esterilização.	178

Abreviaturas e referências da amostragem

DRX - Difracção de Raios X;

FRX - Fluorescência de Raios X;

P.R. - Perda ao rubro;

LCS – Lama com sal;

LSS – Lama sem sal;

LCSC - Lama com sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação;

LSSC - Lama sem sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação;

LCSA - Lama com sal tratada em autoclave;

LSSA - Lama sem sal tratada em autoclave;

LCSP - Lama com sal submetida à pressão para efeito de esterilização;

LSSP - Lama sem sal submetida à pressão para efeito de esterilização;

TQ - Lama natural, sem manipulação, referenciada por Tal e Qual;

1-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, antes da safra;

2-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no pré-cristalizador, antes da safra;

3-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, antes da safra;

4-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no pré-cristalizador, antes da safra;

5-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida na cabeceira, antes da safra;

6-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no talho, antes da safra;

7-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida na sobre-cabeceira, antes da safra;

8-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no talho, antes da safra;

9-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no caldeiro, antes da safra;

10-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no algibé, antes da safra;

11-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no viveiro, antes da safra;

12-0 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no viveiro, antes da safra;

1-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra;

2-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no pré-cristalizador, após a safra;

3-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra;

4-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no pré-cristalizado, após a safra;

5-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida na cabeceira, após a safra;

6-1 - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no talho, após a safra;

- 7-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida na sobre-cabeceira, após a safra;
- 8-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida na sobre-cabeceira, após a safra;
- 9-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no caldeiro, antes da safra;
- 10-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no algibé, após a safra;
- 11-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no viveiro, após a safra;
- 12-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no viveiro, após a safra;

- 3-0-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra e, primeira medição de resistividade efectuada na amostra;
- 3-0-2** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra e, segunda medição de resistividade 20 dias após a primeira medição;
- 3-1-1** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra e, primeira medição de resistividade efectuada na amostra;
- 3-1-2** - Lama natural (Tal e Qual) recolhida no cristalizador, após a safra e, segunda medição de resistividade 20 dias após a primeira medição;

- 1P1** - Primeira campanha de recolha de lama no pré-cristalizador, subamostra da secção 1 do tubo amostrador;
- 1P2** - Primeira campanha de recolha de lama no pré-cristalizador, subamostra da secção 2 do tubo amostrador;
- 1P3** - Primeira campanha de recolha de lama no pré-cristalizador, subamostra da secção 3 do tubo amostrador;
- 1P4** - Primeira campanha de recolha de lama no pré-cristalizador, subamostra da secção 4 do tubo amostrador;
- 1P5** - Primeira campanha de recolha de lama no pré-cristalizador, subamostra da secção 5 do tubo amostrador;

- 1C1** - Primeira campanha de recolha de lama no cristalizador, subamostra da secção 1 do tubo amostrador;
- 1C2** - Primeira campanha de recolha de lama no cristalizador, subamostra da secção 2 do tubo amostrador;
- 1C3** - Primeira campanha de recolha de lama no cristalizador, subamostra da secção 3 do tubo amostrador;
- 1C4** - Primeira campanha de recolha de lama no cristalizador, subamostra da secção 4 do tubo amostrador;
- 1C5** - Primeira campanha de recolha de lama no cristalizador, subamostra da secção 5 do tubo amostrador;

1HP - Primeira campanha de recolha de amostras de água no pré-cristalizador;

2HP - Segunda campanha de recolha de amostras de água no pré-cristalizador;

3HP - Terceira campanha de recolha de amostras de água no pré-cristalizador;

4HP - Quarta campanha de recolha de amostras de água no pré-cristalizador;

1HC - Primeira campanha de recolha de amostras de água no cristalizador;

2HC - Segunda campanha de recolha de amostras de água no cristalizador;

3HC - Terceira campanha de recolha de amostras de água no cristalizador;

4HC - Quarta campanha de recolha de amostras de água no cristalizador;

Tal e Qual - Lama sem manipulação, provenientes num dos cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte;

0-1 tronc - Lama sem manipulação recolhida nas salinas da Troncalhada antes da safra;

1-1 tronc - Lama sem manipulação recolhida nas salinas da Troncalhada após da safra;

1-0 R/63 - Material amostrado no cristalizador antes da safra que ficou retido no peneiro com abertura de malha 63µm;

1-0 P/63 - Material amostrado no cristalizador antes da safra que passou no peneiro com abertura de malha 63µm;

1-1 R/63 - Material amostrado no cristalizador após a safra que ficou retido no peneiro com abertura de malha 63µm;

1-1 P/63 - Material amostrado no cristalizador após a safra que passou no peneiro com abertura de malha 63µm.

Capítulo 1

Introdução, objectivos e estrutura da tese

1.1 Introdução

As potencialidades terapêuticas e cosméticas de certas lamas usadas empiricamente continuam a ser motivo de investigação reforçando a importância de aliar o saber empírico com a procura de argumentos científicos justificativos do uso daqueles materiais para fins terapêuticos e cosméticos.

Vários relatos há na região de Aveiro, particularmente pelos marnotos das salinas de Aveiro, acerca do uso de lamas e águas, provenientes de salinas para o tratamento de diversas patologias do foro músculo-esquelético; no entanto, todos eles praticados de modo empírico.

As lamas investigadas são formadas no ambiente hipersalino, tendo sido, amostradas nas salinas da Troncalhada e Santiago da Fonte, localizadas no estuário do rio Vouga, em Aveiro, Portugal.

A investigação das lamas que decorreu na Universidade de Aveiro compreendeu o estabelecimento da zonografia geofísica dos sedimentos de fundo dos tanques, estudos de mineralogia e de geoquímica e, ainda, trabalhos de refinação/beneficiação, de microbiologia e de esterilização dos materiais amostrados. As formulações desenvolvidas e respectivos ensaios de aplicabilidade em dermocosmética, decorreram na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. As análises microbiológicas efectuadas nas lamas, tal e qual e refinada/beneficiada, na água da salina e nas lamas após esterilização tiveram lugar num laboratório independente de acordo com a legislação em vigor adaptada para este propósito.

No decurso desta investigação foi inventado, desenvolvido, testado e avaliado um equipamento para refinar/beneficiar as lamas das salinas de Aveiro, o qual poderá ser aplicado a lamas similares.

1.2 Objectivos

Os objectivos da investigação levada a efeito e constante nesta dissertação estão compreendidos nos grandes objectivos da Unidade de Investigação GeoBioTec

da Fundação para Ciência e Tecnologia (FCT), Unidade sedeadada na Universidade de Aveiro e que desde 1995 estabeleceu linhas de acção dedicadas ao estudo das interacções do ambiente geológico e dos minerais, em particular, na saúde do homem e de outros animais.

As lamas investigadas provêm de duas salinas de Aveiro posicionadas no ambiente de estuário do rio Vouga e um pouco afastadas do mar. As investigações realizadas compreenderam estudos das propriedades relevantes das lamas amostradas nos tanques cristalizadores das salinas, tendo em vista eventuais aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas.

A refinação/beneficiação das lamas naturais das salinas constituiu um objectivo fundamental precedente para os outros estudos realizados. Para o efeito foi inventado, desenvolvido, testado e avaliado um equipamento, o qual que pode levar a requerer uma eventual protecção de propriedade intelectual.

Outro objectivo da investigação das lamas, apropriadamente refinadas e beneficiadas, foi o desenvolvimento de formulações contendo lama refinada/beneficiada às quais foram aplicados métodos “standard” para avaliação de propriedades relevantes, tendo em vista, como foi dito atrás, a eventual utilização das lamas em dermatoterapêutica e dermocosmética.

Outro objectivo ainda da investigação das lamas foi a sua adequada preparação e também a sua caracterização física, físico-química, química e microbiológica para que possam vir a ser investigados potenciais efeitos terapêuticos, naturalmente com o recurso para o efeito de ensaios clínicos.

Objectivo final da investigação é a aquisição de conhecimento e experiência que possa conduzir ao surgimento de uma empresa com interesse na produção e comercialização de lamas/peloides nacionais, como é o caso das lamas de salinas.

1.3 Estrutura da tese

A tese compreende os capítulos seguintes:

No Capítulo 1, **Introdução, objectivos e estrutura da tese**, faz-se uma abordagem geral da investigação.

No Capítulo 2, **Estado da arte**, expõem-se os conceitos de peloide, a História do uso e da investigação de peloides, a classificação hidrológica internacional e original de Peloides (Dax, France, 1949) e uma proposta de refinação e actualização da classificação em vigor, os principais critérios de avaliação de peloides usados em balneoterapia, a peloterapia e os mecanismos da acção e interesse terapêutico dos

peloides, a maturação dos peloides, e exemplos de lamas salinas consideradas interessantes para a investigação realizada.

No Capítulo 3, **Salinas de Aveiro**, apresenta-se as salinas de Aveiro e a actividade salícola.

No Capítulo 4, **Amostragem de lamas e águas**, descreve-se a metodologia utilizada na amostragem de lamas nas salinas da Troncalhada e Santiago da Fonte e da água.

No Capítulo 5, **Zonografia geofísica do sedimento de fundo dos tanques**, apresenta-se a zonografia geofísica (resistividade eléctrica) do sedimento de fundo dos tanques.

No Capítulo 6, **Refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte**, descreve-se detalhadamente a refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte.

No Capítulo 7, **Estudo textural ou granulométrico**, apresenta-se o estudo textural ou granulométrico das lamas.

No Capítulo 8, **Análise mineralógica das lamas e do sal**, apresenta-se a análise mineralógica efectuada nas lamas e no sal.

No Capítulo 9, **Análises químicas de lamas e sais**, mostram-se as análises químicas realizadas nas lamas e sais.

No Capítulo 10, **Desenvolvimento de formulações contendo lama das salinas de Santiago da Fonte, em Aveiro, para aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas**, revela-se o desenvolvimento de formulações contendo lama das salinas de Santiago da Fonte, Aveiro, para aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas.

No Capítulo 11, **Microbiologia**, expõe-se a microbiologia, particularmente, as bactérias patogénicas identificadas nas lamas e na água proveniente das salinas.

No Capítulo 12, **Lamas de salinas de Aveiro: Da investigação ao mercado, uma breve abordagem**, faz-se um enquadramento sumário do mercado realçando o sentido aplicado da investigação realizada.

No Capítulo 13, **Conclusões e propostas de trabalhos futuros**, apresentam-se de forma sintética, considerações e conclusões relativas à investigação realizada, e propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Estado da arte

2.1 Conceitos de peloide

A Sociedade Internacional de Hidrologia Médica (I.S.M.H.), em 1949, definiu os peloides como: “produtos naturais que consistem na mistura de água mineral (do mar, de lago salgado, e de nascente termal ou não) com matérias orgânicas ou inorgânicas, resultantes de processos geológicos ou biológicos, ou de ambos, utilizados em práticas terapêuticas sob a forma de emplastos ou banhos, recebendo esta forma de tratamento a denominação de peloterapia”.

Não obstante as dezenas de anos passados esta continua a ser a definição oficial de peloide. Todavia, ao longo desse tempo têm surgido, na bibliografia especializada, algumas propostas tendo em vista uma maior abrangência e precisão do conceito de peloide. Entre as propostas mais recentes salientam-se as duas seguintes:

Gomes & Silva (2010) definem peloides como sendo “produtos essencialmente naturais de granularidade fina que consistem na mistura de uma componente sólida (inorgânica ou mineral e orgânica, resultante da acção de processos geológicos e/ou biológicos) e de uma componente líquida (água do mar, água de lago salgado e água de nascente, termal ou não), naturalmente reconhecidos, ou empiricamente ou medicamente, pelas suas propriedades terapêuticas”.

Gomes *et al.* (2013c) após descreverem a evolução histórica do conceito de peloide, expresso por diversos investigadores, propõem a definição seguinte: “Peloide é uma lama ou dispersão lamacenta com propriedades curativas e/ou cosméticas composta por uma mistura complexa de materiais de granularidade fina de origem geológica e/ou biológica e de água mineral ou água do mar, na qual participam, em regra, compostos orgânicos de actividade metabólica biológica”.

2.2 História do uso e da investigação de peloides

Desde tempos históricos o homem tem utilizado argilas / lamas / peloides para melhorar a sua saúde, ou sob a forma de aplicações externas ou tópicas (cataplasmas, emplastos, banhos de lama e máscaras faciais) ou em aplicações

internas (via oral, em regra na forma de suspensão de argila/água) (in Gomes & Silva, 2006a; 2010).

Diversos casos evidenciando as relações benéficas e adversas de certos minerais (o conceito lato de mineral inclui os minerais propriamente ditos, isto é, sólidos, naturais e inorgânicos, e os elementos químicos de origem inorgânica e natural) para a saúde humana foram relatados em textos antigos, Chineses, Egípcios, Islâmicos, Gregos e Romanos. Livros recentes tratam com profundidade científica as relações antes referidas: Selinus *et al.* (2005), Sahai & Schoonen (2006); Gomes & Silva (2006a); Carretero & Pozo (2007); Rautureau *et al.* (2010).

Nos últimos anos o número de artigos científicos relacionados com o uso de lamas/peloides tem crescido progressivamente, sendo de salientar os seguintes artigos produzidos por investigadores estrangeiros: Veniale (1996); Veniale *et al.* (1999; 2004; 2007); Tateo & Summa (2007); Carretero (2002); Carretero, et al. (2006); Viseras *et al.* (2006; 2007). Neles se faz a caracterização física, química e tecnológica de lamas e peloides, sendo referidos também os efeitos benéficos do processo denominado maturação na qualidade dos peloides.

Veniale *et al.* (2007) abordam a questão da necessidade de certificação de lamas / peloides. Para o efeito os autores propõem a criação de uma rede de laboratórios especializados usando critérios padrão de qualidade e adequabilidade.

Em Portugal, as investigações no campo da Geomedicina ou da Geologia Médica tiveram início em 1995 na Unidade de Investigação “Minerais Industriais e Argilas” da FCT com sede no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Inicialmente foram estudados georecursos que eram utilizados no meio natural, de modo empírico, para fins terapêuticos de patologias do foro músculo-esquelético e do foro dermatológico:

Foi o caso das areias carbonatadas biogénicas e da argila esmectítica (bentonite) da ilha do Porto Santo, Madeira e ainda das lamas termais das Furnas da ilha de S.Miguel, Açores. Sobre estes recursos salientam-se as publicações seguintes: Gomes & Silva (2006a; 2007); Gomes *et al.* (2008; 2009; 2011).

Foi o caso também do estudo de lamas que ocorrem em locais da costa Atlântica portuguesa como são os casos da Praia da Consolação (um pouco a sul de Peniche), da Praia do Meco (próximo da Costa da Caparica), da praia da Parede (junto a Oeiras) e da Praia do Burgau (junto a Lagos), usadas empiricamente sob a forma de aplicações tópicas para o tratamento de afecções do foro músculo-esquelético (*in* Gomes, 2002a).

Foi o caso ainda do estudo da lama utilizada, na forma de banhos e de cataplasmas, na Estância Termal de Vale de Cucos (próximo de Torres Vedras) e do estudo da lama vulcânica que foi utilizada na Estância Termal das Furnas (nas Furnas, ilha de São Miguel, Açores). Os resultados dos estudos das lamas e dos peloides mencionados são referidos em Gomes (2002a).

Terroso (2005) avalia as propriedades físicas e químicas relevantes das lamas e águas termais das Furnas para a utilização em peloterapia.

Recentemente, Gomes *et al.* (2013b) identificam os compostos orgânicos presentes nas lamas vulcânicas existentes na chamada “lagoa azul” do Balneário da Coroa (polo fumarólico das Caldeiras da Ribeira Grande, ilha de São Miguel, Açores).

Quintela *et al.* (2012) compilaram e analisaram várias amostras de peloides de referência, a fim de contribuírem para um maior conhecimento no âmbito dos critérios de qualidade dos peloides utilizados para fins terapêuticos, reforçando, também, a necessidade de regulamentar o uso de um peloide em peloterapia.

A partir de 2007 a cooperação entre investigadores do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro (Unidade de investigação GeoBioTec que incluiu a nossa participação), da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, da Faculdade de Farmácia da Universidade Fernando Pessoa levou ao desenvolvimento e ensaio de pré-formulação de produtos diferenciadores baseados em argila esméctica (bentonite), areia do Porto Santo, pedra-pomes de São Miguel e moscovite com funções terapêuticas e cosméticas (cremes e leites corporais, máscaras faciais, geles esfoliantes e protectores solares) em que intervieram as matérias-primas minerais antes referidas (Ferreira *et al.*, 2009a; 2009b; 2010a; 2010b); Barros *et al.*, 2010). Uma próxima etapa incluirá o registo de produtos e de marcas, tendo em vista o surgimento de empreendedores para a sua produção sustentada.

Da cooperação referida resultaram várias comunicações científicas apresentadas em Congressos Internacionais, tais como: Encontro Internacional de Termalismo e Turismo Termal & III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, realizado em Novembro de 2009 nas Furnas, Açores; II Congreso Iberoamericano de Peloides (CIBAP), realizado em Julho de 2010 em Lanjarón, Espanha; III Congreso Iberoamericano de Peloides CIBAP (2013) realizado em Novembro de 2013 em Ponta Delgada, Açores, Portugal; I Encontro de Geofarmácia (2014) realizado na Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

2.3 Classificação de peloides

Os peloides recebiam, antes de 1949, várias denominações nos diferentes países em que eram aplicados, por exemplo: na Alemanha *shlamm* e *moor*; em Inglaterra *mud* e *peat*; na França *boue*; na Rússia *фанго* (*fango*); na Suíça *gyttia*; na Itália *fango*; na Grécia *πελός* (*pelòs*).

Com o objectivo de unificar todas estas denominações, a Sociedade Internacional de Hidrologia Médica (I.S.M.H), no ano de 1938, propôs uma classificação internacional de peloides e, em 1949, mais concretamente em Dax (na França), estabeleceu a tipologia dos peloides naturais em função de:

- Participação qualitativa e quantitativa relativa da componente sólida, inorgânica ou mineral (argila, lama, fango, lodo ou limo) e da componente orgânica (algas, bactérias, resíduos orgânicos diversos);
- Natureza química da água mineral;
- Temperatura da água mineral;
- Processo de mistura e maturação (com agitação ou não e, *in situ* ou em tanque, coberto ou descoberto).

Na Tabela 2.1 consta a Classificação Hidrológica Internacional e original de Peloides (Dax, France, 1949).

Tabela 2.1 - Classificação Hidrológica Internacional e original de Peloides (Dax, França, 1949), *in* Gomes *et al.* 2013c.

Denomination des Peloides	Origin du composant solide	Eau minéral		Conditions de maturation
		Nature chimique	Température	
Boues (fanghi, muds, schlam)	A predominance inorganique (minéral)	Sulfureuse, sulfatée, chlorurée, bromurée, iodurée	Hyperthermal Homéothermal (36-38°C) Hypothermal	a) <i>In situ</i> (sur le griffon des sources) b) <i>En bassin</i>
Limans	<i>Id.</i>	Eau de mer ou de lac salé	Hyperthermal <i>au bassin</i>	<i>In situ</i>
Tourbes (torbe, peat, moor)	A predominance organique	Alcaline, carbonatée, ferrugineus, sulfureuse, eau de mer	Hyperthermal <i>au griffon</i> Homéothermal <i>au griffon</i> Hypothermal <i>au griffon</i> Hypothermal <i>au bassin</i>	a) Ouverte b) Couverte
Muffe (mousses, barégines)	<i>Id.</i>	Sulfureuse	Hyperthermal <i>au griffon</i>	<i>In situ</i>
Bioglées autres que le muffe (algues, etc.)	<i>Id.</i>	Eaux minéraux autres que les eaux sulfureuses	Hyperthermal <i>au griffon</i> Homéothermal <i>au griffon</i> Hypothermal <i>au griffon</i>	<i>Id.</i>
Sapropeli	Mixte	Alcaline, ferrugineuse, sulfureuse	Hypothermal <i>au bassin</i>	<i>Id.</i>
Gyttja	<i>Id.</i>	Eau de mer	<i>Id.</i>	<i>Id.</i>

Muito recentemente para evitar várias designações (lama, lodo, fango, limo, etc.) empregadas nos países cujos idiomas têm raiz no Latim, Gomes & Silva (2010) no II Congresso Iberoamericano de Peloides que se realizou em Lanjaron, Espanha,

propuseram o uso do termo geral peloide para um tipo particular de lama a que são reconhecidas propriedades terapêuticas ou cosméticas e que compreende categorias de acordo com o modo de ocorrência, a génese e a composição.

O termo *lama* também tem significado amplo ou geral que representa sedimentos naturais, de granularidade fina, de origem e composição diversa, mais ou menos plásticos mas, com propriedades específicas que previsivelmente justificam o seu potencial interesse terapêutico ou cosmético.

A designação específica da lama está relacionada com a designação do ambiente natural onde ocorre. Há lama vulcânica, lama de mar, lama de rio, lama de lago, lama de estuário e lama de salina.

O termo *fango* é aplicado a lamas especiais depositadas à volta de nascentes de água termal ou que ocorrem em lagoas de águas quentes em áreas com vulcanismo activo.

O termo *peloide natural* é aplicado ao sedimento natural ou lama cuja caracterização físico-química e tecnológica evidencia potencialidades para poder vir a ser utilizado com efeitos curativos.

Por sua vez o termo *peloide* é aplicado ao *peloide natural* que depois de ser convenientemente ensaiado evidencia qualidades reconhecidas por profissionais de Hidrologia Médica, Fisioterapia e Dermocosmética para corresponder a funções terapêuticas ou cosméticas específicas (Gomes & Silva, 2010).

Recentemente, como atrás foi referido, Gomes *et al.* (2013c) publicaram um artigo no qual procuram refinar a definição e classificação de peloide estabelecida em Dax, a qual ainda se mantém inalterada e em vigor desde a sua aprovação.

Naturalmente a proposta dos referidos autores só terá peso efectivo quando a comunidade científica, particularmente da área da Hidrologia Médica, a adoptarem em Convenção da Sociedade Internacional de Hidrologia Médica. É um facto que as Sociedades de Hidrologia Médica começam a abrir-se a outras valências do saber, no entanto, a actividade terapêutica diz respeito à área médica.

Gomes *et al.* (2013c) propõem, com base na origem e maturação, dois grupos principais de peloides (Fig.2.1): *peloides naturais* (sedimento argilosos naturais maturados "*in situ*") e *peloides s.s. (sensu strictu)* também apelidados peloides desenhados e manipulados (misturas de água mineral natural e argila, maturadas num ambiente artificial). As propriedades destes dois tipos de peloide são empiricamente ou cientificamente reconhecidas como interessantes para aplicações terapêuticas e cosméticas.

Uma coisa são os *sedimentos naturais* que podem ser classificados como *peloides naturais (com maturação natural)*, outra são os *peloides s.s. ou peloides*

propriamente ditos, preparados e manipulados para responderem a uma função específica em termos de saúde humana, considerados cada vez mais interessantes e importantes. Sobre este assunto, Gomes & Gomes (2011) referem as propriedades fundamentais dos minerais argilosos que justificam a sua incorporação em *peloides*.

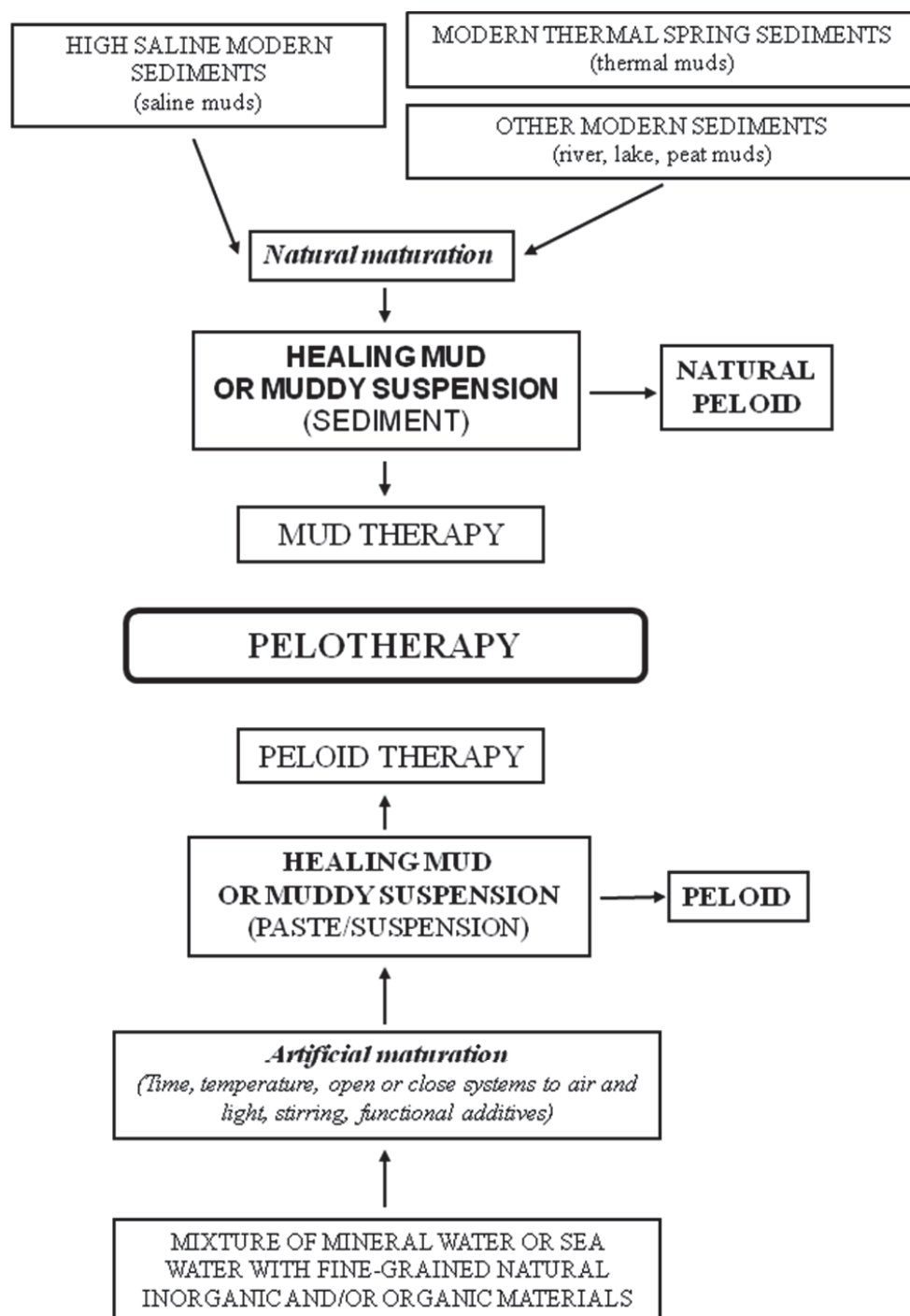


Fig.2.1 – Esquema com a distinção de peloide natural e de peloide s.s (in Gomes et al. 2013c).

2.4 Principais critérios de avaliação de peloides usados em balneoterapia

A avaliação dos peloides para aceitação e uso como elementos terapêuticos, tem como base a sua composição físico-química e bacteriológica.

De acordo com Romero (2010), a avaliação das actuais concepções modernas de peloides para uso em balneoterapia, reside, principalmente, nos seguintes parâmetros:

- 1) A composição mecânica ou granulométrica; em primeiro lugar são as partículas coloidais que determinam a capacidade dos peloides de armazenar água e as propriedades de plástico-viscosas;
- 2) As propriedades térmicas;
- 3) A mineralização e a composição iónica da fase líquida exercem uma certa influência sobre a pele das pessoas;
- 4) O valor de pH (ácido ou básico);
- 5) A presença de substâncias orgânicas solúveis e compostos voláteis (azoto, betume, ácidos húmicos, hormonas e vitaminas, etc.) exercem determinada influência sobre e através da pele;
- 6) A presença de elementos biogénicos, tais como N, S, HCO_3 , e CO_2 , os quais actuam como substâncias alimentadoras da microflora;
- 7) O potencial REDOX, parâmetro indicador das condições físico-químicas nas quais ocorrem os processos microbiológicos. Para as lamas com sulfuretos e enxofre livre o potencial REDOX deve ser negativo (entre 150 e 250 mV) o que corresponde a um valor de FeS (sulfureto de ferro) maior que 0,5;
- 8) As propriedades bacteriológicas;
- 9) A humidade;
- 10) A presença de gases na fase líquida, em primeiro lugar o H_2S (gás sulfídrico); e a presença dos iões HS^- , S^- , sulfuretos de ferro (FeS) e S (enxofre nativo);
- 11) Identificação e quantificação de elementos contaminantes e tóxicos.

De todos os parâmetros referidos anteriormente, Romero (2010) considera que os mais importantes são os seguintes: os físico-químicos (a humidade, a composição granulométrica, o conteúdo de sulfureto de ferro [FeS], a matéria orgânica e a mineralização da fase líquida) e, ainda, os requisitos microbiológicos que definem a qualidade do peloide para aplicação.

A peloterapia (forma abreviada de peloideterapia) compreende um conjunto de métodos de aplicação tópica de peloides de diversa tipologia com vista ao tratamento de afecções do foro músculo-esquelético e do foro dermatológico.

Certos tipos de peloides têm aplicação em cosmética (Fig.2.2). Desde tempos históricos o homem tem utilizado peloides de composição baseada em argila/lama/fango/lodo para melhorar a sua saúde, sob a forma de aplicações externas, cataplasmas, emplastos, banhos de lama e máscaras faciais (*in* Gomes & Silva, 2010).



Fig.2.2 - Aplicação de um peloide (*in* Gomes & Silva, 2010).

2.5 Peloterapia

A peloterapia é um conjunto de técnicas usadas em Balneários, Spas, Centros de Talassoterapia e Centros Termas, que envolve a aplicação de peloides para o tratamento de patologias dos foros dermatológico e músculo-esquelético.

Gomes & Silva (2009) referem que a peloterapia consiste, do ponto de vista científico, na aplicação, de peloides (argilas, lamas, *fangos* e lodos) com um fim terapêutico, por via tópica, geral ou local.

A aplicação tópica pressupõe, segundo Gomes & Silva (2009), que é por via da absorção dérmica que certos elementos e compostos químicos presentes nos peloides passam a ser incorporados e a ser bioactivos no corpo humano.

A incorporação pode ocorrer por efeito de reacções de troca catiónica, tendo lugar com base num gradiente de concentração gerado entre os catiões libertados da

argila/lama e os catiões libertados do corpo humano. Estas trocas podem ser promovidas pelo calor, razão porque cataplasmas de argila/lama são, em regra, aplicados a temperatura significativamente superior (45-50°C) à temperatura do corpo humano, Gomes & Silva (2009).

De acordo com Gomes & Silva (2009) nas Estâncias Termiais os peloides são aplicados após prescrição médica, sendo considerados medicamentos naturais com benefícios terapêuticos, analgésicos e anti-inflamatórios. Os autores referem, ainda, que os peloides, devido à sua riqueza em oligoelementos e substâncias de origem biológica e à sua capacidade adsorvente e hidratante, são interessantes para aplicações cosméticas.

A peloterapia implica o uso de peloides com granularidade fina a muito fina e fácil espalhamento, pelo facto de, sensorialmente serem os mais adequados.

Segundo Carretero (2002) a aplicação de peloides quentes, conforme o local onde são aplicados, devido ao calor, provoca vasodilatação, perspiração e estimulação da frequência cardíaca e respiratória.

O calor adquirido pelo peloide promovendo a abertura dos poros da pele facilita a incorporação dos elementos ou compostos químicos com propriedades bioactivas.

2.6 Mecanismos da acção e interesse terapêutico dos peloides

Tendo por objectivo potenciar a eficiência químico-terapêutica dos peloides, recorre-se, na maior parte dos casos, à termoterapia.

A termoterapia é uma das principais técnicas de aplicação dos peloides e consiste no prévio aquecimento do peloide até à temperatura adequada, sendo posteriormente, aplicado no corpo do paciente ou directamente sobre a pele ou envolto num tecido permeável. O estudo das curvas de arrefecimento dos peloides é muito importante. Por isso, Castro & Suarez (2006) e Armijo *et al.* (2007) têm vindo a adaptar esta técnica proposta por Rambaud *et al.* (1986) na qual é objecto de estudo o comportamento térmico de diferentes materiais, que poderão, eventualmente, entrar na composição de peloides de forma isolada ou associada.

Gomes & Silva (2006b) referem que os peloides após preparação são aplicados depois de aquecidos a temperatura superior à temperatura normal do corpo humano, sendo usual uma temperatura próxima de 50°C e, a aplicação dura até a temperatura descer até 37°C (temperatura do corpo humano). Os autores referem ainda que o tratamento tem a duração média de 20 minutos, dependendo das

características (granulometria, composição, calor específico e dissipação do calor específico) do peloide.

Nos peloides essencialmente inorgânicos a taxa de arrefecimento ou de dissipação do calor depende muito da granularidade e da distribuição dimensional do grão, da qualidade e quantidade dos minerais argilosos presentes e da qualidade e quantidade da fase líquida.

Nos peloides mistos e nos peloides essencialmente orgânicos a qualidade e a quantidade da matéria orgânica são também factores condicionantes.

2.7 Maturação do peloide

A maturação de peloides é um processo complexo e insatisfatoriamente conhecido pela comunidade científica. A maturação pode modificar um pouco a composição mineral e afectar significativamente ou melhorar a textura do peloide por proporcionar o desfazer dos agregados de partículas levando à formação de massas uniformes e contínuas de partículas.

Gomes (2013) refere que a maturação causa modificações das características físicas, químicas e biológicas, não só na componente inorgânica do peloide natural ou primitivo, mas também na componente orgânica e na fase líquida ou aquosa do mesmo.

Segundo Viseras *et. al.* (2006) o contacto da fase sólida com o meio líquido de dispersão e a sua interacção (mútua) durante um tempo prolongado, processo que se denomina “maturação” da lama/peloide, realiza-se de maneira habitual antes da sua aplicação e pode induzir mudanças substanciais na mineralogia, quimismo e textura do sólido usado.

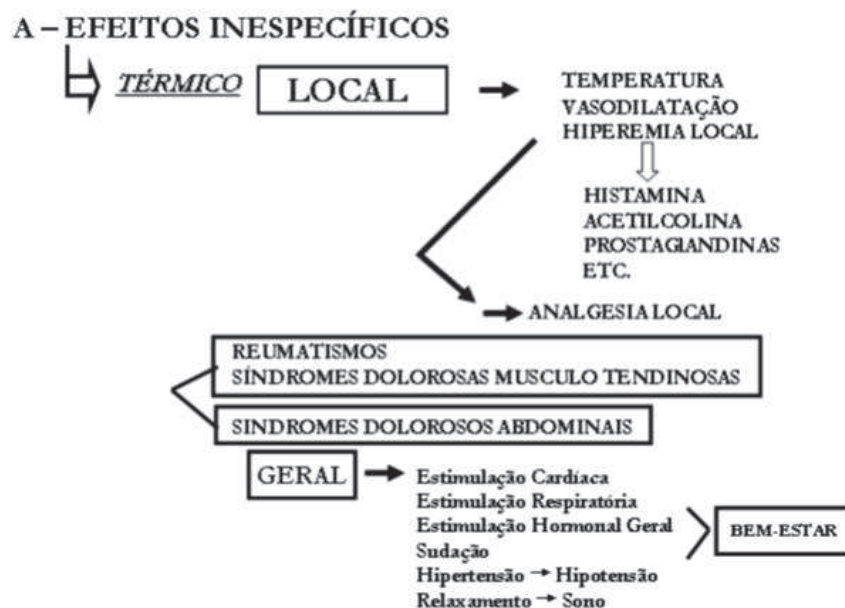
Efectivamente há investigadores que consideram que a chave para a preparação e beneficiação de um peloide é a maturação. Infelizmente, ela é praticada de forma empírica, em boa parte dos spas, com base apenas na prática do técnico responsável. É uma etapa complexa, quando ocorre a modificação do ambiente da pasta argila-água (pH, temperatura, exposição à luz, regime hidrológico, contacto com ar, etc.), com o desenvolvimento das novas microflora e microfauna e de seus produtos metabólicos.

Em muitos spas, as lamas são recicladas, daí a importância de ser criado um protocolo/certificado de qualidade para estes produtos.

Teixeira (2011) refere que os peloides, no estado natural ou após maturação, terão interesse terapêutico por razão de:

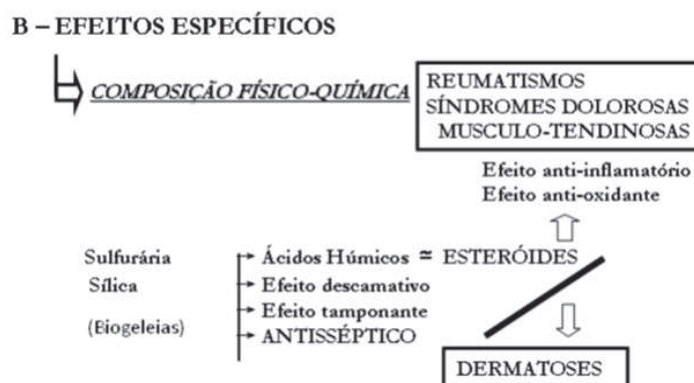
a) Aproveitamento do seu “efeito térmico” e, por isso, “efeito inespecífico” de acordo com a técnica de aplicação adoptada – em banhos gerais ou em banhos parciais (pedilúvios ou manilúvios) ou em cataplasmas – e, de acordo também com as respectivas temperaturas, de 37°C a 38°C nos banhos gerais e, até 45°C nas cataplasmas – Tabela 2.2 - A.

Tabela 2.2 A – Mecanismos de acção e interesse terapêutico dos peloides (*in* Teixeira, 2011).



b) Aproveitamento dos seus “efeitos específicos”, “crenoterápicos”, dependentes da sua composição físico-química (sílica, biogeleias existentes ou desenvolvidas durante o processo de maturação, sulfurárea e consequente enriquecimento iónico, formação de substâncias oxidantes ou redutoras, ácidos húmicos e outros compostos de estrutura esteróide, etc.) – Tabela 2.2 B.

Tabela 2.2 B – Mecanismos de acção e interesse terapêutico dos peloides (*in* Teixeira, 2011).



Teixeira (2011) refere ainda que, neste “efeito específico” será importante considerar o efeito descamativo (promovido pela sílica e enxofre), tamponante (promovido pela sílica coloidal), antisséptico (promovido pelo enxofre), anti-inflamatório (poder resolutivo, nas águas cloretadas; acção dos ácidos húmicos e outras substâncias de estrutura esteróide, nas águas sulfúreas). Daí a sua indicação terapêutica:

- Em Dermatologia (particularmente nas dermatoses de tipo eczematoso, como por exemplo a psoríase) e em Cosmética.

- Na terapêutica complementar das Doenças Reumáticas e outras Doenças Músculo-esqueléticas, incluindo aqui as síndromes dolorosas músculo-tendinosas (aproveitando então não apenas o efeito térmico inespecífico, mas sobretudo, então, as actividades anti-inflamatórias e antioxidantes dos seus constituintes químicos).

2.8 Lamas salinas do Mar Morto

Desde tempos remotos que o Mar Morto é referenciado como spa natural com mais de 3000 anos.

O Rei Herodes, o Grande, e a bela Rainha Cleópatra do Egipto eram algumas das celebridades que beneficiavam dos produtos depositados e maturados no fundo do mar.

Aristóteles escreveu sobre as águas notáveis deste mar.

Os Nabateus e outros povos árabes descobriram o valor das bolhas de asfalto natural que constantemente flutuavam à superfície e que podiam ser colhidas com auxílio de redes.

Os egípcios eram clientes constantes, usavam o asfalto no processo de embalsamamento das múmias. Os antigos romanos denominavam o Mar Morto como "Palus asphaltitis" (lago asfáltico).

A existência de publicações, clínicas e patentes (Ex: “Cream composition comprising Dead Sea mud”), patente concedida com número de publicação US 6582709 B1 *in* Patents (2014), parecem comprovar que as lamas de lago salgado, como é o caso Mar Morto, são benéficas para a pele, justificando-se o facto de serem objecto de múltiplos estudos e investigação médica (Fig.2.3 e Fig.2.4).

Efectivamente o Mar Morto, grande lago super-salgado, é um centro famoso de saúde natural e de tratamentos de beleza, onde proliferam estabelecimentos de Talassoterapia e Spas procurados todo ano por milhares de utentes oriundos de todo o mundo.



Fig.2.3 - Pormenor de uma queratose facial, antes e após, tratada com produtos (sal e lama) do mar morto, in Mindful Minerals (2014).

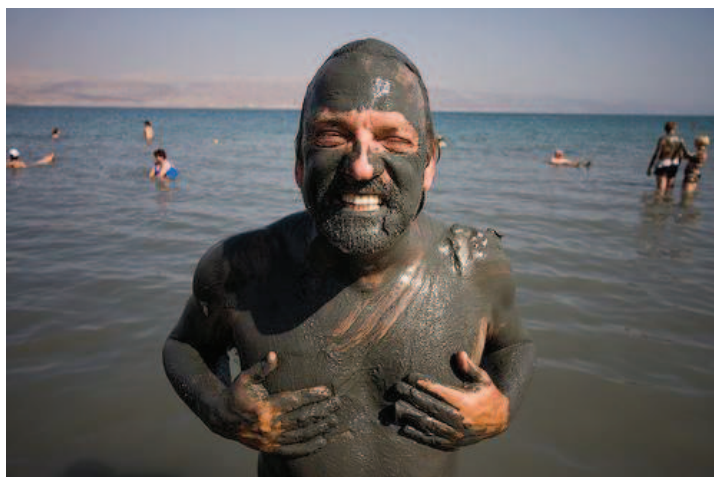


Fig.2.4 - Imagem legendada, "applying mineral mud while having fun at the Dead Sea", in "Israel Travelling and Tours" (2014).

Os sais do Mar Morto são explorados após evaporação da água em tanques (salinas). Estas salinas estão localizadas no extremo sul do Mar Morto, tendo a particularidade de marcar a fronteira entre Israel e a Jordânia (Fig.2.5 e Fig.2.6). Neste âmbito destacam-se duas empresas:

- a Israelita Israel Chemicals Ltd. (ICL) é a quarta maior produtora e fornecedora de produtos de potássio do mundo. A empresa também produz cloreto de magnésio, sais industriais, sais de banho, sal de mesa, e matérias-primas para a indústria cosmética;
- a Jordana Arab Potash Company tem como principais produtos cloreto de potássio usado como fertilizante de primeira qualidade e potassa. Para além destes produtos as várias empresas subsidiárias produzem óxido de magnésio e hidróxido de magnésio, sais para a indústria cosmética, bromo e derivados etc.



Fig.2.5 - Vista das salinas do Mar Morto (in Dead Sea, 2014).



Fig.2.6 - Vista das salinas do Mar Morto perto de Ein Bokek do lado sul do canyon (in The Agrarian, 2014).

2.9 Lamas salinas do Mar Menor

O Mar Menor é considerado o maior lago de água salgada na Europa. O Mar Menor está situado na região de Múrcia, em Espanha, numa região reconhecida como sendo a maior região na Europa onde se pratica a *iodoterapia* ao ar livre, sendo praticada também em balneários.

As águas e lamas salinas do Mar Menor são usadas para fins terapêuticos, (Fig. 2.7 e Fig.2.8) tendo sido edificado em 1904 o primeiro Hotel-Balneário.



Fig.2.7 - Pacientes usando cataplasmas de lama recolhida do fundo do Mar Menor (*in* Mar Menor, 2014a e Mar Menor, 2014b).

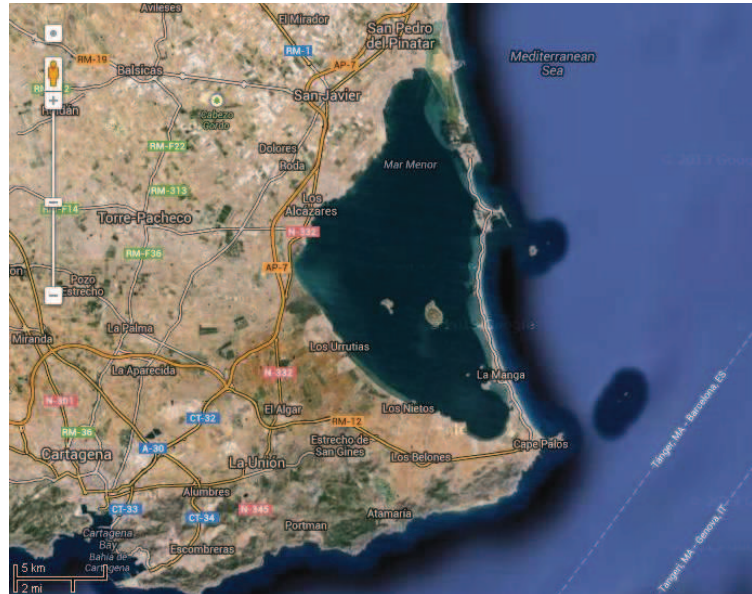


Fig.2.8 – Imagem de satélite do Mar Menor, Google Earth.

2.10 Lamas salinas do Mar Chiquita, na Argentina

O Laguna Mar Chiquita, localizado na província de Córdoba, Argentina, é o maior lago salino da América do Sul. Segundo Baschini *et al.* (2012) durante os anos cinquenta e sessenta do último século a lama era recolhida directamente a partir do fundo do lago e usada para aplicação tópica, e os sais precipitados na costa eram utilizados para banhos domiciliares. Mas, nos anos 70, 80 e 90 do último século, porque o nível da água subiu o acesso e uso das lamas diminuiu. Na última década, verifica-se o abaixamento do nível da água, facto que acentuou, de novo, o acesso e uso destes geomateriais.

De acordo com Baschini *et al.* (2012) a salinidade das águas do Mar Chiquita situa-se entre 360g/l e 28g/l, máximo e mínimo, reportados entre 1911 e 2003.

Presentemente, a salinidade é de cerca de 70g/l. O estudo apresentado pelos autores compara as águas e as lamas do Mar Chiquita com as lamas do Mar Morto e, ainda, com as lamas do Mar Menor (Tabelas 2.3 e 2.4).

Tabela 2.3 - Parâmetros físico-químicos das águas do Mar Chiquita, do Mar Morto e do Mar Menor (*in* Baschini *et al.*, 2012).

Physicochemical parameter		Mar Chiquita	Dead Sea ^{10,11}	Mar Menor ⁵
pH		7,87	8	8
Conductivity, mS/cm		72,4	131,3	93,4
Total dissolved salts, g/L		69,5	345	78,01
Anions	Cl ⁻ , mg/L	32162	239287	41475
	SO ₄ ²⁻ , mg/L	11589	536	6497
	HCO ₃ ⁻ , mg/L	639	332	122
	CO ₃ ²⁻ , mg/L	63	16	48
Cations	Na ⁺ , mg/L	20351	42090	23298
	Ca ²⁺ , mg/L	3302	18400	391
	Mg ²⁺ , mg/L	1285	47142	2823
	K ⁺ , mg/L	250	8211	1025

Tabela 2.4 - Composição da fase sólida das lamas do Mar Chiquita, do Mar Morto e do Mar Menor (*in* Baschini *et al.*, 2012).

	Mineral and Chemical composition↓	Sample → Mar Chiquita	Dead Sea	Mar Menor ⁵
Silicates	Quartz: SiO ₂	15	6	9
	Plagioclase: NaAlSi ₃ O ₈ + CaAl ₂ Si ₂ O ₈	15	5	Traces
	Feldspars: KAlSi ₃ O ₈	20	5	-
	Mica (Illite, Muscovite): KAl ₂ (OH,F) ₂ AlSi ₃ O ₁₀	15	-	35
	Kaolinite: Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-	-	4
	Chlorite: (Fe, Mg, Al) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	-	-	2
Carbonates	Calcite: CaCO ₃	5	35	40
	Dolomite: CaMg(CO ₃) ₂	-	-	Traces
Chlorides	Halite: NaCl	10	18	6
	Bischofite: MgCl ₂ .6H ₂ O	-	16	-
	Tachhydrite: CaMg ₂ Cl ₆ .12H ₂ O	-	11	-
Bromides	Magnesium bromide: MgBr ₂ .6H ₂ O	-	Traces	-
Sulphates	Gypsum: CaSO ₄ .2H ₂ O	Variable	2	4
Sulphides	Pyrite: FeS ₂	Variable	-	-
Amorphous		20	2	-

"The mineralogical composition of the muds was determined by X-ray diffractometry using a Rigaku® Geigerflex and Philips® PW 1710 X-ray diffractometers, with automatic slit, CuK α radiation at 20 mA and 40 kV. Scans were recorded between 2° and 60°(2 θ) with 0.05° step size and 2°/min scanning speed".

Com base nos resultados obtidos no estudo efectuado os autores concluem que as águas, sais e lamas do Mar Chiquita têm compostos que, vulgarmente são utilizados para fins terapêuticos e, referem, ainda, que a componente química e mineralógica é muito similar à do Mar Menor.

2.11 Lamas salinas dos lagos salinos da Roménia

Bulganearu (2014) refere que na Roménia são usadas, tradicionalmente, com fins terapêuticos, águas de lagos salinos com e sem lamas sapropélicas. De acordo com o autor, cita (Pricajan, 1985) este refere que o conhecimento do valor terapêutico das suas águas é reconhecido há muitos séculos, sendo que o uso das águas dos lagos salinos em Ocna Sibiului (Transilvania) remontam ao período romano. O uso terapêutico da lama dos lagos salinos é mais recente tendo tido início em 1840, na aldeia de Balta Alba, situada na margem de um dos maiores lagos salinos utilizados para fins terapêuticos.

As qualidades terapêuticas atribuídas às lamas e às águas dos lagos salinos da Roménia expressam-se na melhoria de vários problemas médicos: reumáticos, nervoso, dermatológicos e ginecológicos (Berlescu, 1982), *in* Bulganearu (2014).

Bulganearu (2014) refere, ainda, que há duas formas de tratamento dos pacientes: uma no próprio lago onde o paciente se banha nas águas, aplica a lama e, posteriormente, quando esta estiver seca, volta a banhar-se, no lago; outra longe do lago, no sanatório, onde os pacientes tomam banho com água do lago aquecida e lhes é aplicada lama quente que, posteriormente, é retirada por meio de um banho.

Na Roménia existem cerca de 90 lagos salinos, com salinidades superiores a 3g/l.

2.12 Lamas salinas da Eslovénia

Na Eslovénia são realizados, desde 1879, tratamentos com águas e lamas provenientes de salinas. Em Slovenian (2014) são publicitadas ofertas de tratamentos de doenças reumáticas e dérmicas em spas nos quais são usadas lamas das salinas (Fig.2.9).



Fig.2.9 - Divulgação de ofertas de tratamentos em spas na Eslovénia (in Slovenian, 2014).

Glavas & Kovac (2014a) referem que nas salinas de Secovlje, situadas junto ao Mar Adriático, o sal ainda é produzido da forma tradicional e que do processo resultam dois produtos, a lama e a salmoura, ambas com efeitos curativos e usadas para tratamentos de doenças e saúde (geral) e bem-estar. Os autores referidos comparam as composições, química e mineralógica das lamas, amostradas em diferentes locais das salinas, a fim de avaliar que lama deve ser utilizada para “Pelotherapy”. E, os resultados obtidos, segundo os autores, fornecem dados essenciais para o estabelecimento de regulamentações normativas (critérios-padrão) e para a produção de lama termal.

Glavas & Kovac (2014a) referem ainda que as características das lamas com interesse terapêutico são geralmente associadas a efeitos físicos, químicos e térmicos das lamas das salinas.

Glavas & Kovac (2014b) divulgam a vertente científico/comercial das salinas de Secovlje (Fig.2.10) salientando as características da lama e referindo que está em curso um estudo piloto de maturação de lamas da salina.

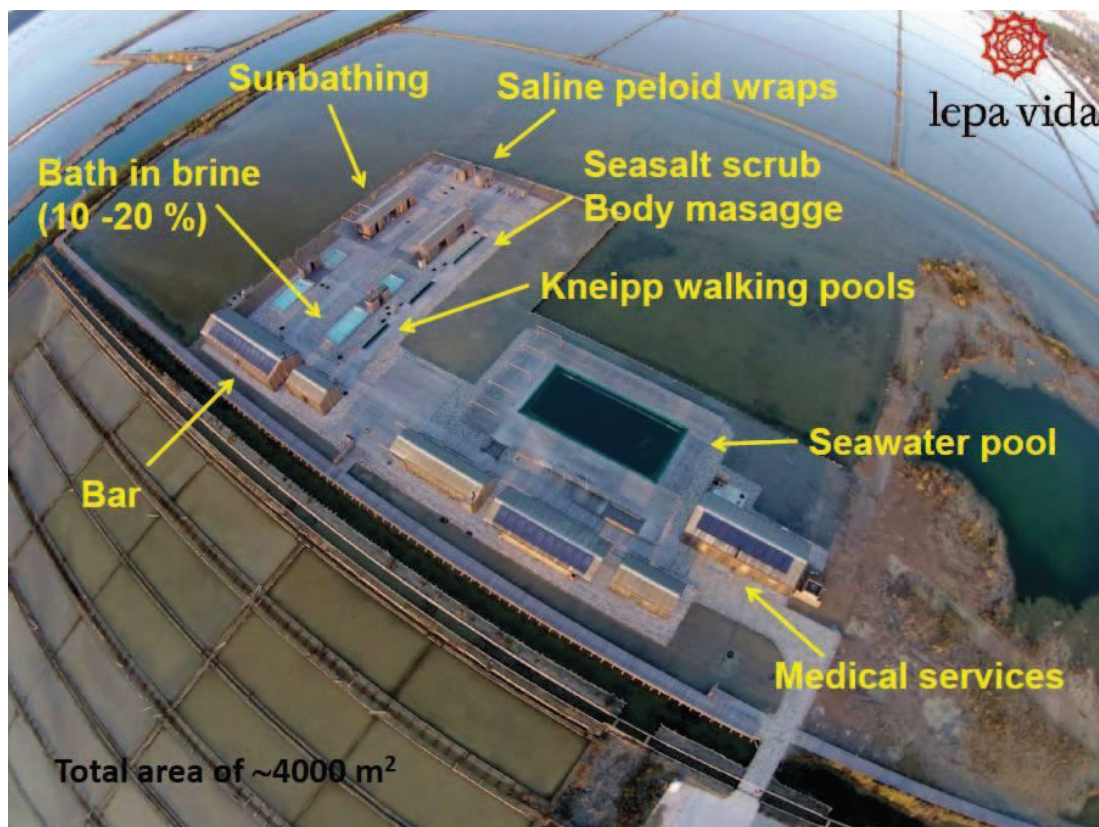


Fig.2.10 – Complexo Thalasso Spa center dentro das Salinas de Sečovlje (in Glavas & Kovac, 2014b).

2.13 Lamas/peloides de Cuba

Cuba é um país rodeado pelo mar e com amplas faixas costeiras onde é frequente a presença de salinas das quais são extraídas lamas salinas.

Desde o século XIX que em Cuba são usadas, de modo empírico, lamas de salinas em balneoterapia para tratamento de patologias várias. Segundo Sanchez & Hernández (2000), no início dos anos 20 do século passado começaram a ser estudados os efeitos terapêuticos das águas e lamas mineromedicinais (lamas salinas) e, a partir de 1989 teve início a caracterização científica dos peloides/lamas das salinas.

Ayala (2014) refere que, em 2005, estavam estudadas e em exploração as salinas de *Bidos de Matanzas*, as salinas de *Puerto Padre* e estavam em vias de exploração as salinas de *Guantánamo*, *Estero Ciego* e *Ramon*, entre outras. O autor refere também que eram vários os centros de saúde que utilizavam as lamas das salinas para efeitos terapêuticos salientando-se *San Diego de los Baños*, em *Pinar del Río*, *Elguea*, em *Villa Clara*, *Ciego Montero*, *San Antonio de los Baños* e *Lago Mayajigua*.

Ayala (2014) refere ainda que, em 2005, no Centro Nacional de Reabilitação *Julio Díaz*, em Havana, foram realizadas mais de 10 investigações através de ensaios

clínicos para avaliar os efeitos terapêuticos das lamas das salinas de Bidos, na província de Matanzas, e de 9 de Abril de Vila Clara em pacientes com gonartroses e outras osteoartrites, tendo os resultados sido satisfatórios em mais de 85% dos pacientes, uma vez que desapareceram os sintomas dolorosos e as limitações articulares inflamatórios.

Consideramos relevante a descrição feita pelo autor no que diz respeito às propriedades dos “fangos mineromedicinales” aplicados, aos métodos de aplicação empregues no local, aos efeitos subjectivos, aos objectivos e às contra-indicações.

Actualmente, em Cuba, segundo Romero (2010), estão caracterizados e aprovados um grupo de peloides de salinas e zonas costeiras cubanas para uso em balneoterapia e para a elaboração de produtos cosméticos e dermocosméticos.

De acordo com Romero (2010), outros estudos estão em curso com resultados que se afiguram muito promissores no uso medicinal empírico de lamas, mas que carecem de ser devidamente caracterizados em termos físico-químicos e bacteriológicos. Este mesmo autor refere ainda que o uso com fim terapêutico das lamas de salinas nalguns hospitais pertencentes ao Sistema Nacional de Saúde de Cuba remonta ao ano de 1989. São conhecidos trabalhos internos acerca do uso em peloterapia /balneoterapia, muitos deles das próprias clínicas de reabilitação Cubanas, nos quais são salientadas as propriedades terapêuticas das lamas das diversas salinas para tratamentos de patologias do fórum músculo-esquelético e dermatológico tais como: bursites, artrite reumática, osteoartrite (da coluna vertebral, de ambas as mãos e joelhos), dermatites, micoses, acne juvenil, psoríase e dermatite seborreica, entre outras, (Fig.2.11 e Tabela 2.5).

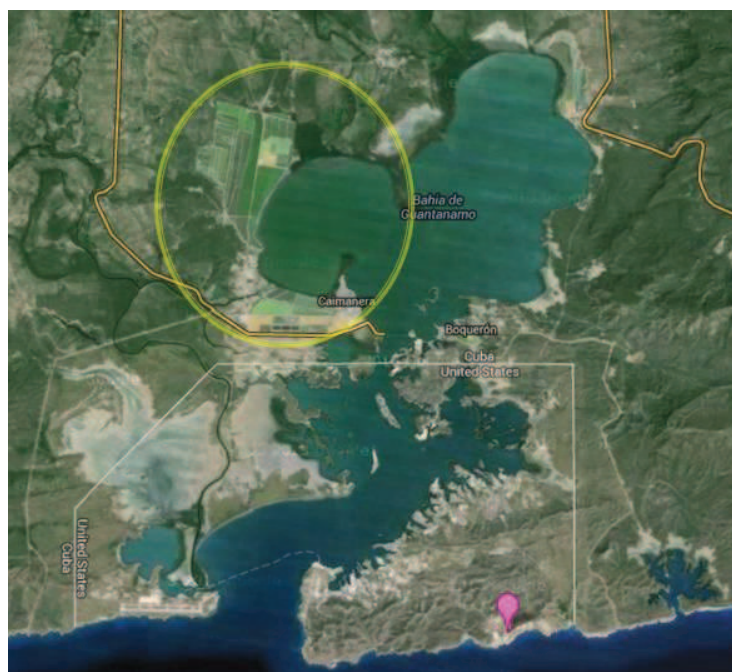


Fig.2.11 - Imagem das Salinas de Frank País, em Cuba, adaptada do Google Earth.

Tabela 2.5 – Ensaios clínicos realizados nas instalações hospitalares da província de Santiago de Cuba e Guantánamo (“fangos sulfurados de la salina Frank País”), in Romero (2010).

Nº	PATOLOGÍAS	Número de casos	Evolución positiva	%
1	Enfermedades del Soma y tejido correctivo	353	341	96.6
2	Bursitis del hombro	45	43	95.6
3	Epicondilitis	29	26	89.6
4	Artritis reumatoidea	92	92	100
5	Enfermedades dermatológicas	346	329	95.1
6	Pitiriasis	27	27	100
7	Dermatitis	34	28	82.3
8	Micosis	26	26	100
9	Acné Juvenil	275	264	96.0
10	Cloasma facial	20	19	95.0
11	Displasia mamaria	107	104	97.2
12	Condromalacia patelofemoral	29	26	89.6
13	Artropatía inducida por cristales	30	28	93.3
14	Sinovitis de rodilla	37	36	97.3
15	Psoriasis	23	22	95.6
16	Pediculosis capitis	16	15	93.7
17	Dermatitis seborreica	10	10	100

Las instalaciones hospitalarias fueron:

1. Hospital Provincial “Saturnino Lora”.
2. Hospital Militar “J. Castillo Duany”.
3. Hospital Militar “Orlando Pantoja”.
4. Hospital Provincial “Dr. Ambrosio Grillo”.
5. Servicios Médicos del MININT, en Santiago de Cuba.
6. Servicios Médicos del MININT, en Guantánamo.
7. Consultorio Médico Nº 3, en Santiago de Cuba.

De uma forma geral os trabalhos internos (nos quais se incluem ensaios clínicos) relativos ao uso de lamas de salinas em balneoterapia referem que se obtiveram resultados muito positivos e sem reacções adversas.

Verificou-se que da localização da salina, depende um tipo de lama com propriedades terapêuticas particulares. Assim sendo, constatou-se que nem todos os hospitais provinciais apresentam tratamentos para as mesmas patologias.

Na bibliografia consultada verificou-se que são usadas as normas cubanas.

Nos estudos internos que foram objecto de análise confirmou-se que são acompanhados de referências a publicações científicas muito actuais.

A empresa central de laboratórios "José Isaac del Corral" LACEMI desde 1999 que se dedica, também, à produção de dermocosméticos que incorporam lamas e sais oriundos de salinas.

Capítulo 3

Salinas de Aveiro

3.1 Introdução

Anteriormente à fundação de Portugal, datada de 5 de Outubro de 1143 conforme Tratado de Zamora, já as salinas no Condado Portucalense eram valorizadas. O primeiro documento escrito que se conhece sobre a actividade salícola remonta a 959 d.C e, nele é referida a doação de terras e de salinas «*terras in alauario et salinas que ibidem comparauimus*» pela condessa de Mumadona ao mosteiro de S. Salvador que fundou em Guimarães (*in Mumadona, 959*).

O sal desempenhou, sempre, um papel de relevo ao longo das civilizações sendo uma fonte de riqueza e de prosperidade dos seus proprietários e, por conseguinte, da região em que era explorado. Veja-se, como exemplo, a palavra salário que vem do latim “*salarium argentum*”, ou seja, pagamento em sal. Inclusivamente, no período do império romano, os soldados eram pagos em sal.

A actividade salícola na Ria de Aveiro foi, possivelmente, a primeira actividade industrial desenvolvida e responsável pela fixação das populações na região de Aveiro.

Ao longo dos séculos as salinas tiveram vários proprietários. Durante a primeira dinastia o sal produzido nas salinas de Aveiro abastecia o norte do país e era exportado para outros países, tais como: França, Flandres e Inglaterra. Infelizmente, tem-se vindo a assistir nas últimas décadas, de modo progressivo, à decadência do salgado de Aveiro, devido quer aos elevados custos operacionais quer, em particular, ao baixo valor económico do sal.

Na planta seguinte (Fig. 3.1), datada de 1970, está representado o salgado de Aveiro localizado na Ria de Aveiro e abrange os concelhos de Aveiro, freguesias da Glória, Aradas, Vera-Cruz e Esgueira e de Ílhavo, freguesia de S. Salvador. No anexo, consta o exemplar da referida planta ampliado, na qual estão assinaladas as salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte.



Fig.3.1 – Planta do salgado de Aveiro (in prof2000, 2014).

Em 2007, segundo o Ecosal (2014), foram contabilizadas 252 salinas. Actualmente, apenas, cerca de nove permanecem operacionais, estando a salicultura limitada, por assim dizer, a uma actividade artesanal com objectivos turísticos (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – salinas activas e respectivas áreas de implantação (*in* Ecosal, 2014).

Salinas	Área (ha)
Puchadoiros	8,99
Troncalhada	4,20
Senitra	4,48
Passã	8,19
Pajota	6,57
Santiago da Fonte	5,90
Gran Caravela	4,98
Dezoito dos Caramonetes	3,99
Podre	8,67

“Actualmente, o salgado de Aveiro encontra-se submetido a pressões de diferentes origens, como sejam a conversão para aquacultura, as alterações do sistema hídrico por infra-estruturas de transporte e a pressão urbanística, pressões que têm vindo sucessivamente a relegar para último plano a actividade que caracterizou este salgado ao longo de séculos – a salicultura. Em 1956, a área do salgado dedicado à produção de sal rondava os 1500ha, enquanto na actualidade se fica pelos 50ha. Para que seja possível a coexistência entre as diferentes actividades, com uma exploração sustentável dos recursos, é imperioso que se pratique uma gestão efectiva do salgado, constituindo o SIG uma ferramenta fundamental (UNAVE *et al*, 2007)”, *in* Martins & Silva (2007).

A salina da Troncalhada situa-se perto da ponte das pirâmides e é propriedade da Câmara Municipal de Aveiro que a adquiriu em 1995. Presentemente, esta salina está activa. A actividade salícola é exercida de forma tradicional pelo marnoto Sr. João, funcionando, simultaneamente, como Ecomuseu do Sal, integrado na rede municipal do Museu da Cidade de Aveiro. Neste local podem ser apreciados diversos utensílios e metodologias empregues desde antigamente.

A salina de Santiago da Fonte é propriedade da Universidade de Aveiro desde 1993, data da sua aquisição e está arrendada ao marnoto Sr. José. No entanto, devido

à sua dificuldade em caminhar sobre os muros (motas) da sequência de tanques que compõem as salinas, actualmente, são os seus filhos Srs. João e Paulo os marnotos que se dedicam à exploração de sal. Também, aqui, se pode comprovar que os métodos de exploração e utensílios são ancestrais.

Ao longo da nossa investigação acompanhámos, de perto, esta actividade, comprovámos a sua dureza e verificámos que, infelizmente, não é uma fonte de riqueza, pois que o retorno financeiro após a safra é irrisório. Talvez seja, meramente, uma dedicação nostálgica que move os marnotos. Mas, se a marca salinas, por exemplo, de Santiago da Fonte, vier a ser devidamente trabalhada sob ponto de vista turístico, certamente, despertará interesse e investimentos.

3.2 Características gerais da água do mar

A água do mar é um recurso renovável e inesgotável, sendo a principal matéria-prima na actividade salícola. Em Portugal esta indústria tem como objectivo recuperar o cloreto de sódio (NaCl) existente em solução na água do mar.

De facto, o mar é uma verdadeira jazida mineral, encontrando-se nas suas águas, segundo Romero (2010), cerca de 62 elementos químicos ou minerais, estando na Tabela 3.2 representados os mais importantes:

Tabela 3.2 - Composição iónica da água oceânica com uma salinidade de 35,01g (proporção de cloro de 19,381) (*in* Romero, 2010).

Iões	en 1 kg de agua		en 1 litro de agua (20°C)	
	gramos	gr./equiv.	gramos	gr./equiv.
Na ⁺	10,7600	0,4681	11,0300	0,4798
K ⁺	0,3870	0,0099	0,3900	0,0170
Mg ²⁺	1,2900	0,1060	1,3290	0,0578
Ca ²⁺	0,4080	0,0204	0,4180	0,0182
HCO ₃ ⁻	0,1400	0,0023	0,1460	0,0064
SO ₄ ²⁻	2,7000	0,0562	2,7600	0,1201
Cl ⁻	19,3500	0,5457	19,8400	0,8630
Br ⁻	0,0690	0,0009	0,0670	0,0029
F ⁻	0,0013	0,0001	0,0014	0,0001
H ₃ BO ₃ ⁻	0,0260	0,0000	0,0270	0,0012
Otros	0,0150	0,0000	0,0000	0,0000
	35,1463	1,2094	36,0084	1,5664
Agua	964,8537		988,7500	
Total	1000,0000		1024,7584	

O oceano Atlântico apresenta 3,5% de salinidade e 1,0248 de densidade à temperatura de 20°C. O Mar Morto, com salinidade 32,66% é o ambiente mais próximo do ambiente das salinas.

Na Tabela 3.3 constam, de acordo com Romero (2010), os sais mais abundantes na água do mar com eventual interesse para a saúde humana.

Tabela 3.3 - Composição típica da água do mar (em % de massa de cada sal) (*in* Romero, 2010).

CLORURO DE SÓDIO	NACL	77.76
Cloruro de Magnésio	MgCl ₂	10.88
Sulfato de Magnésio	MgSO ₄	4.74
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	3.60
Cloruro de Potássio	KCl	2.46
Bromuro de Magnésio	MgBr ₂	0.22
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	0.34

A análise da Tabela 3.3 permite verificar que o cloreto de sódio (NaCl) perfaz 77.76% dos sais presentes na água do mar.

De acordo com Romero (2010), o NaCl é responsável pelo sabor salgado da água do mar, sendo o sabor amargo devido aos 15,62% (10,88%+4,74%) de sais de magnésio.

Os seis elementos químicos ou sais minerais mais abundantes que, na forma iônica estão presentes num quilograma de água do mar, estão representados em termos ponderais relativos na Figura 3.2.

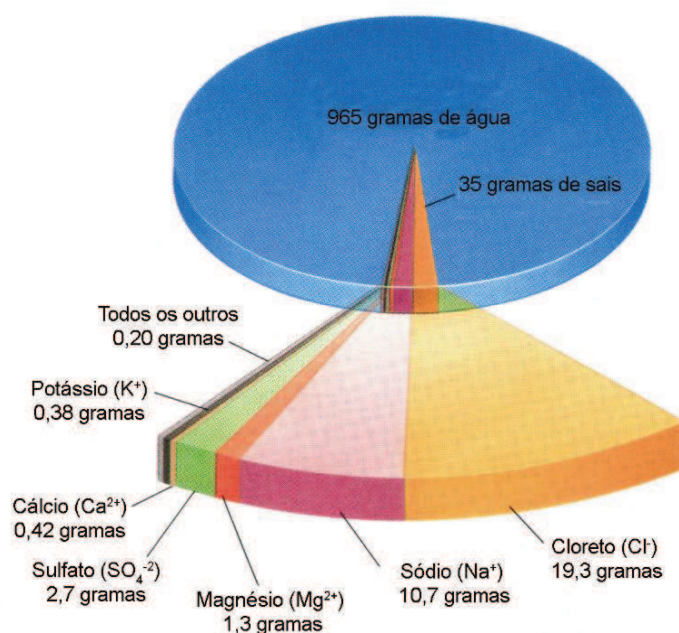


Fig. 3.2 - Massa (em gramas) da água e dos principais minerais dissolvidos existentes num quilograma de água do mar segundo Thompson & Turk (1993) (*in* Gomes & Silva, 2006a).

Salienta-se que, a composição química da água do mar pode ter pequenas variações, influenciadas pela litologia e clima da região.

3.3 Actividade salícola em Aveiro

As salinas de Aveiro estão relativamente afastadas do mar, situam-se num ambiente estuarino, e distam cerca de 7km do Oceano Atlântico (Fig.3.3).

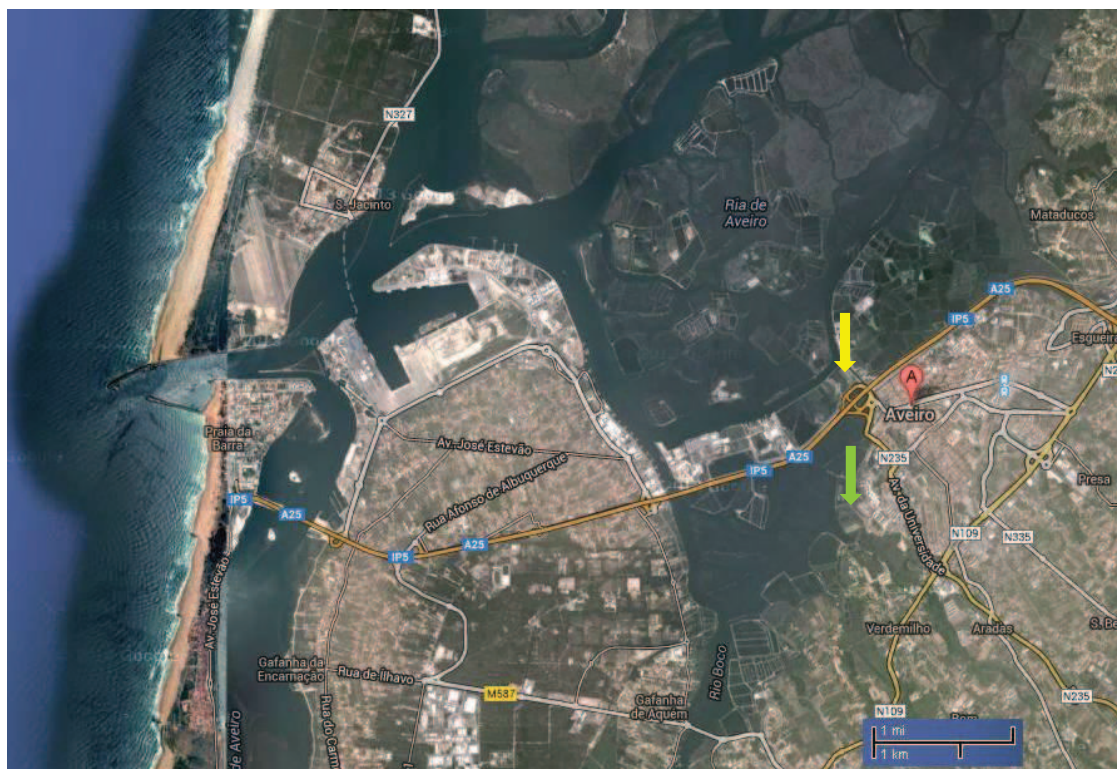


Fig.3.3 - Localização das Salinas da Troncalhada (↓) e S.Tiago da Fonte (↓) relativamente ao mar (Oceano Atlântico). Imagem adaptada do Google Earth.

As salinas compreendem três zonas: zona de evaporação, zona de concentração e zona de cristalização.

As salinas são constituídas por uma sequência de tanques onde, no período de verão, da água do mar, por evaporação natural, se produz o sal que precipita no último tanque (cristalizador).

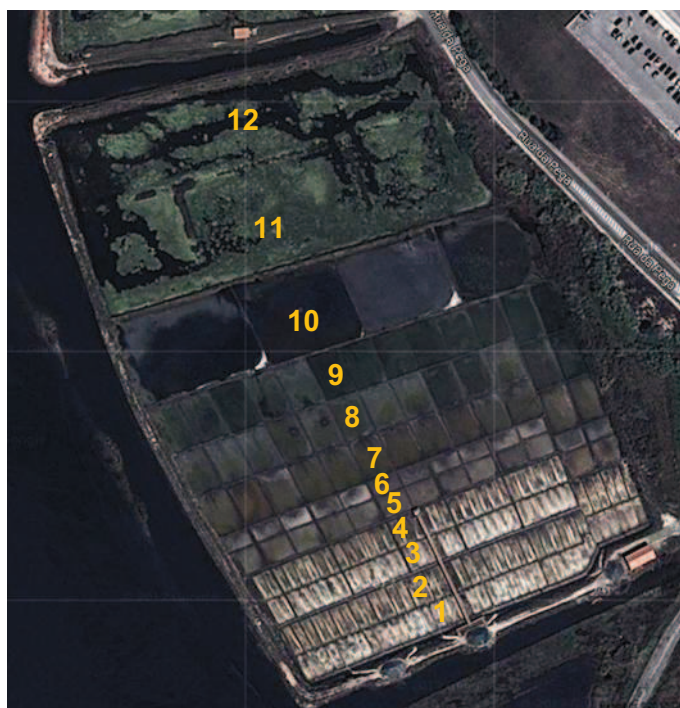
Cada salina de Aveiro tem uma área inferior a 10ha, possui numerosos compartimentos, cerca de 9, sendo que as áreas de armazenamento de água ocupam cerca de 40 a 50 % da superfície da marinha (termo português mais antigo para designar “salina”). As salinas da Troncalhada ocupam uma área aproximada de 4,2ha. Foi nelas que decorreram os nossos trabalhos iniciais, tendo os restantes trabalhos

decorrido nas salinas de Santiago da Fonte, com área de implantação aproximada de 5,9ha.

Nas salinas em Aveiro, os tanques dispõem-se por ordem de salinidade da água na sequência seguinte: viveiro, algibé, caldeiro, sobre cabeceira, talho, cabeceira, pré-cristalizador e cristalizador (Figs. 3.4 e 3.5).



Fig.3.4 - Imagem das Salinas da Troncalhada adaptada do Google Earth: 1 e 3 Cristalizadores, 2 e 4 Pré-cristalizadores, 5 Cabeceiras, 6 Talhos, 7 e 8 Sobre-cabeceiras, 9 Caldeiros, 10 Algibés, 11 e 12 Viveiros.



11 e 12 Viveiros

10 Algibés,

9 Caldeiro,

7 e 8 Sobre-cabeceiras,

6 Talho,

5 Cabeceira,

4 Pré-cristalizador,

3 Cristalizador

2 Pré-Cristalizador,

1 Cristalizador,

Fig.3.5 - Imagem das Salinas de Santiago da Fonte adaptada do Google Earth.

No cristalizador precipita, principalmente, o cloreto de sódio durante a época do ano em que a salina está activa, sendo o sal recolhido manualmente pelos marnotos. Os tanques são recintos confinados cuja base é constituída por lama de cor preto-cinzento constituída por material argiloso que incorpora silte, areia, bioclastos, matéria orgânica e gás (H_2S , entre outros), (Figuras 3.6, 3.7 e 3.8).



Fig.3.6 - Pormenor dos cristais de sal incorporados na lama.



Fig.3.7 - Pormenor da fracção arenosa da lama rejeitada durante os trabalhos preparatórios na salina de Santiago da Fonte.



Fig. 3.8 - Pormenor de bioclasto e alga na lama rejeitada durante os trabalhos preparatórios na salina de Santiago da Fonte.

3.4 Calendarização da safra do sal

Safra – época de trabalho que começa no início da Primavera e termina com as primeiras chuvas de Outono.

Março a Maio - limpeza e manutenção (Figuras 3.9 e 3.10).



Fig.3.9 - Marnoto (Sr. João) reparando as tábuas do cristalizador para o início da safra.



Fig.3.10 – Pormenor das fendas de retracção do material argiloso do fundo do evaporador, no período de vazamento dos tanques.

Junho até Setembro (dependendo das condições atmosféricas) - Safra.

De Outubro a Fevereiro as salinas são alagadas, ficando submersas para que os muros fiquem protegidos das intempéries (Fig. 3.11).



Fig.3.11 - Salina de Santiago da Fonte alagada.

3.5 Salinas de Santiago da Fonte: Trabalhos preparatórios da safra

Os trabalhos preparatórios para a safra do sal, por norma, iniciam-se em Março com a drenagem da salina de Santiago da Fonte (Fig.3.12) e, posteriormente, os muros são reparados e os fundos dos tanques são limpos e regularizados (Fig.3.13).



Fig.3.12 – Pormenor das algas na salina em fase de drenagem.



Fig.3.13 - Limpeza das algas e regularização dos fundos dos tanques com *arzil*.

Após a limpeza dos fundos dos cristalizadores, os marnotos, actualmente, reparam os fundos dos cristalizadores com a lama existente e o *arzil*. Gomes (2002b), refere que para revestir o fundo dos cristalizadores, tendo em vista a obtenção dum revestimento mais duro e compacto pode ser utilizado o *arzil*, que é uma mistura de argila e areia fina, proveniente de certos locais do leito da ria. O *arzil* é usado porque evita a sujidade e a contaminação com a lama dos fundos aquando das primeiras reduras e, também por ser mais fácil de espalhar e mais barato que a *ândoa*. Na parte

central (eixo) do cristalizador encontra-se uma faixa de areia, denominada vieiro (Fig.3.14), com cerca de 1m de largura, sendo desta plataforma dura que o marnoto executa o *rer do sal* sem trazer lama misturada com sal.



Fig.3.14 - Pormenor do Vieiro.

Antigamente reparavam os fundos e os muros recorrendo à *ândoa*. Segundo, Gomes (2002b), a *ândoa* é uma argila que era recolhida pelos marnotos em *andoeiras* localizadas próximas das marinhas, em terrenos das Agrads do Norte que marginam a nascente o canal de S. Roque e, também, em terrenos do centro da cidade de Aveiro onde, actualmente, se localizam o Mercado Municipal José Firmino e o Centro Cultural de Congressos de Aveiro. Após ser recolhida a *ândoa* era seca e micronizada para, posteriormente, ser espalhada nos fundos dos cristalizadores.

De acordo com Gomes (2002b), era feita uma suspensão aquosa com a *ândoa* finamente desagregada e, com auxílio do vasculho (Fig. 3.15), era espalhada por toda a superfície do cristalizador.

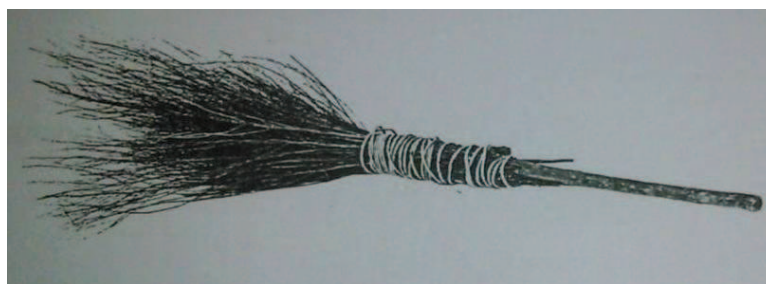


Fig. 3.15 – Vasculho.

Para nivelar e compactar os fundos dos cristalizadores os marnotos usam um cilindro de madeira denominado *círcio* (Fig.3.16) que facilita o *raer do sal* e a impermeabilização dos tanques (Fig.3.17).



Fig.3.16 – Círcio após nivelamento e compactação dos fundos dos cristalizadores da salina de Santiago da Fonte.

Fig.3.17 - Pormenor do fundo dos tanques dos cristalizadores da salina de Santiago da Fonte após passagem do círculo.



Gomes (2002b), refere que a *ândoa* proporcionava a formação nos cristalizadores de sal dum revestimento impermeável que endurecia por efeito da acção do sol e do sal, isolando este da contaminação com as lamas existentes no fundo dos cristalizadores, depositadas, particularmente, nas épocas mais frias e pluviosas quando o marnoto executava com auxílio de uma rasoila, o raer ou rer do sal, isto é, o arrasto e junção do sal entretanto precipitado (Fig. 3.18).



Fig.3.18 - Pormenor do arrasto e junção do sal precipitado no fundo do cristalizador com auxílio da *rasoila*, posicionando-se o marnoto na parte central do tanque.

O tom cinzento azulado exibido pela *ândoa* põe em evidência tratar-se de uma argila depositada em meio redutor. De acordo com Gomes (2002b) o ferro existente nesta argila está no estado reduzido, isto é, Fe^{2+} . Tal facto favorece a manutenção mais duradoura da argila no estado disperso, mesmo quando o electrólito é altamente salino (neste caso água salgada), onde o Na^+ e o Cl^- são iões dominantes.

3.6 Safra nas Salinas de Santiago da Fonte

Neste período os marnotos empregam o seu saber ancestral para maximizar a precipitação do sal nos cristalizadores (Fig.3.19 e Fig.3.20). Para o efeito, relatam-se resumidamente, alguns dos trabalhos da actividade salícola: controle da densidade da água nos cristalizadores com auxílio de um densímetro; controle da altura de água nos diversos tanques introduzindo ou retirando a água hipersalina; remoção da água doce dos poços para onde os drenos de madeira localizados por baixo dos cristalizadores a drenam; junção do sal na altura mais indicada do dia (Fig.3.21 e 3.22); reparação das motas etc...



Fig.3.19 - Marnotos na safra do sal.



Fig.3.20 – Aspecto dos cristalizadores e pré-cristalizadores durante o período da safra.



Fig.3.21 - Pormenor da recolha central do sal no cristalizador.

Fig.3.22 - Pormenor do sal na *praia* ou seja ao fundo dos cristalizadores para posteriormente ser transportado para o monte de sal.



Os sais vão precipitando nas salinas, ou melhor no cristalizador, à medida que se vão concentrando as salmouras. Romero (2010) refere que o sal comum (NaCl) começa a precipitar quando a salmoura atinge uma densidade de 25 – 26° Bé, assim como o MgSO_4 , o MgCl_2 , o NaBr_2 e o KCl . O CaCO_3 começa a precipitar em torno dos 8°Bé.

Usando a relação entre graus Baumé (°Bé) e densidade (d) definida por Baumé (2014) para soluções mais densas que a água (densidade maior que 1):

$$^{\circ}Be = 145 - \left(\frac{145}{d} \right)$$

sendo a temperatura de referência 15,6°C.

Convertendo graus Baumé em densidade, por exemplo, para 25°Bé tem-se uma densidade de 1,20.

Para se obter o sal onde predomina o NaCl a densidade óptima das *moiras*, deve situar-se entre 25 e 29 graus Baumé.

A água da salina armazenada e utilizada nos ensaios de beneficiação por nós efectuados tinha a densidade 1,27 ou 30°Bé.

Em Goa e, fruto da influência Portuguesa neste território, a actividade salícola é muito similar. De acordo com Mani *et al.* (2012) as salinas em Goa, tipicamente, são constituídas por: dois reservatórios, 4 evaporadores e oito cristalizadores. A sequência dos tanques para a produção de sal é: reservatório (corresponde ao viveiro, algibé e caldeiro das salinas em Aveiro), primeiro evaporador (corresponderá à sobre cabeceira, cabeceira e ao talho, nas salinas de Aveiro) segundo evaporador (corresponderá ao Pré-cristalizador) e finalmente cristizador (corresponde ao cristizador nas salinas em Aveiro), o reduzido número de tanques entre os reservatórios e os cristalizadores, possivelmente, dever-se-á a questões climáticas.

De acordo com Mani *et al.* (2012) quando a salinidade da água do mar nos reservatórios atinge os 5°Bé é encaminhada para o primeiro tanque evaporador. O carbonato de cálcio (CaCO_3) começa a precipitar com a salinidade em torno de 5°Bé no tanque reservatório, completando a precipitação no primeiro tanque evaporador, seguidamente, quando a salmoura alcança a salinidade de cerca de 13-15°Bé é encaminhada para um segundo tanque evaporador. Neste tanque precipita o sulfato de cálcio (CaSO_4) cristaliza sob a forma de gesso formando uma crosta dura no fundo do tanque evaporador, quando a salmoura alcança a salinidade em torno de 23-25°Bé é novamente encaminhada para outro tanque denominado cristizador. Neste tanque o cloreto de sódio (NaCl) cristaliza em torno 27°Bé, primeiro na forma de flocos que flutuam na superfície (flor de sal) depositando-se, posteriormente, no fundo do tanque (Fig.3.23).

Mani *et al.* (2012) referem ainda que os trabalhadores (marnotos) monitorizam a salinidade de cada tanque provando a salmoura.

De acordo com as descrições anteriores, verificam-se algumas diferenças entre os valores de salinidade para o início da precipitação de alguns sais, particularmente, nos casos de: CaSO_4 , Romero (2010) refere 8°Bé, no entanto, Mani *et al.* (2012) refere 5°Bé; e de NaCl , neste caso Romero (2010) refere 25 – 26° Bé, todavia, Mani *et al.* (2012) referem um valor em torno de 27°Bé. Naturalmente visto que Mani *et al.* (2012) referem valores aproximados “de cerca de e em torno de”, as diferenças não nos parecem significativas.

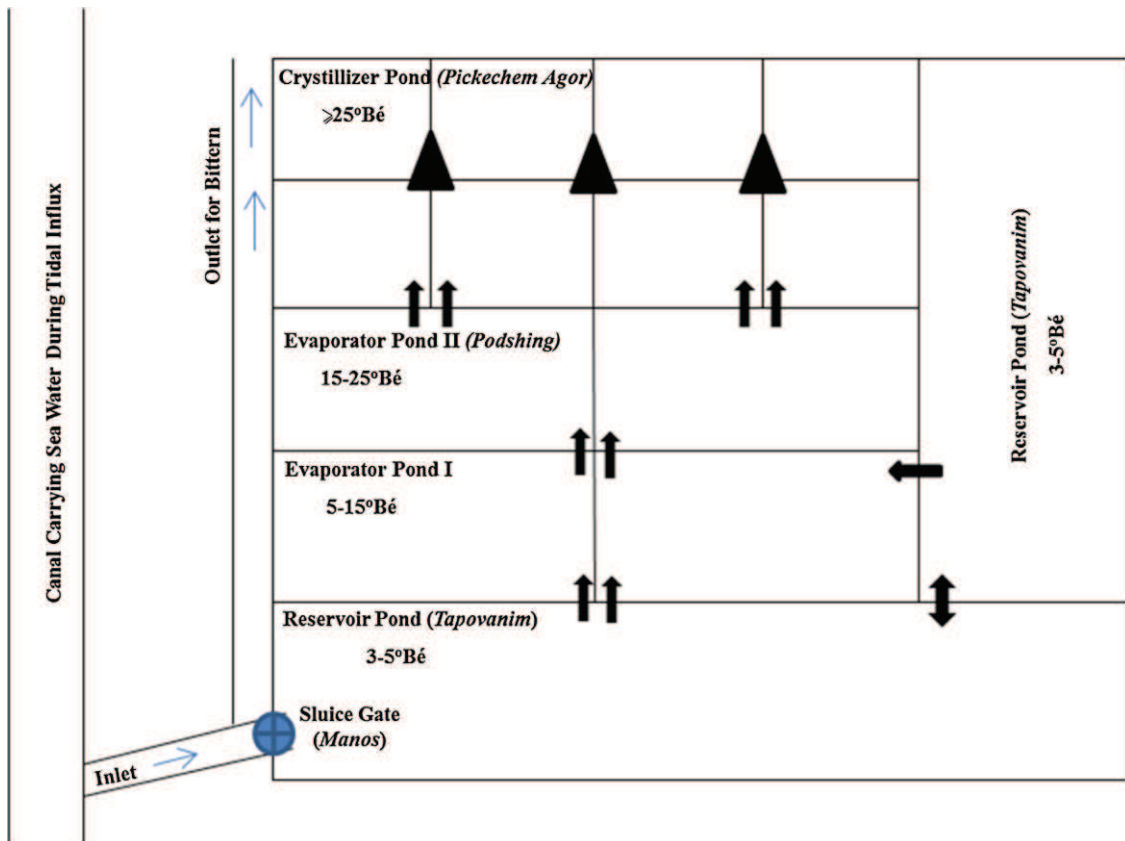


Fig.3.23- Esquema de uma salina, típica de Goa, as setas representam o movimento da salmoura e os triângulos a localização dos montes de sal (in Mani *et al.*, 2012).

Nota: Mani *et al.* (2012) referem que no cristalizador o NaCl precipita em torno de 27°Bé , no entanto, o valor apresentado no esquema da Figura 3.23 para este tanque era $<25^{\circ}\text{Bé}$. Este facto, justificou a alteração realizada sendo o símbolo menor ($<$) foi substituído pelos símbolos maior ou igual (\geq).

A Figura 3.24 e seguintes mostram o processo e os produtos da evaporação, concentração e precipitação química da água do mar.

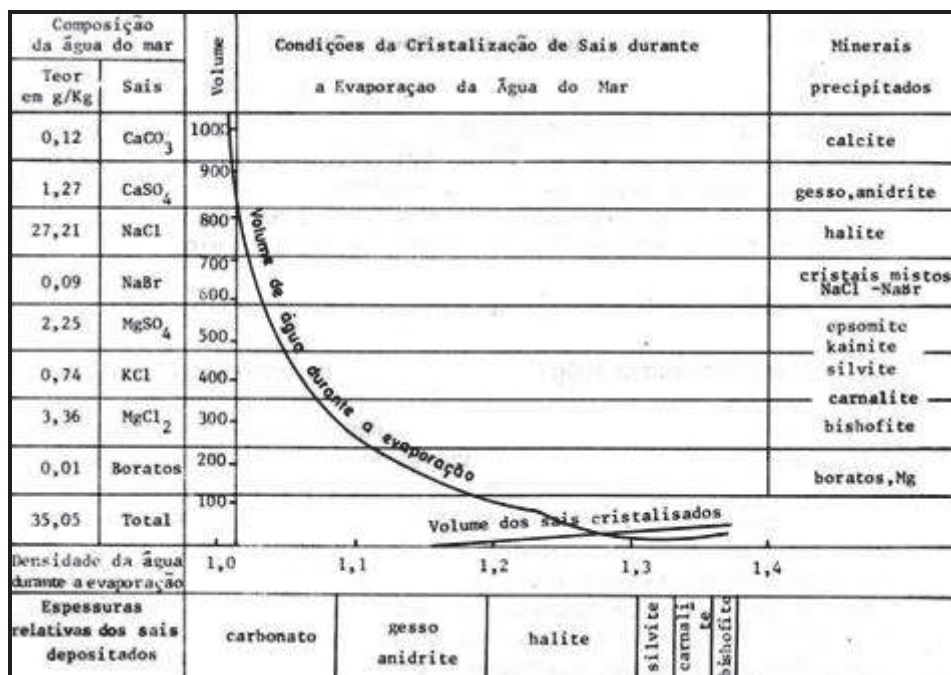


Fig.3.24 – Sais precipitados da água do mar (*in* Gomes, 1990).

Após a precipitação do sal, este é recolhido em intervalos de três dias e armazenado em montes cónicos à entrada da salina, coberto por toldos impermeáveis e redes, onde permanecerá até ser expedido (Fig.3.25 e Fig.26).



Fig.3.25 - Cobertura do monte de sal para protecção da chegada das chuvas, salinas de Santiago da Fonte.



Fig.3.26 - Monte de sal protegido com toldos e redes.

Notas

Sendo a Universidade de Aveiro proprietária das salinas de São Tiago da Fonte seria interessante e conveniente proceder-se à renovação da comporta e das madeiras que suportam lateralmente os muros das salinas e à construção de instalações sanitárias para os marnotos e visitantes.

Consideramos ser necessário manter e apoiar a actividade salícola que se

enraizou na sociedade da região e, para o efeito, só existe uma forma de o fazer que é rentabilizar economicamente a actividade.

Capítulo 4

Amostragem de lamas e águas

4.1 Enquadramento

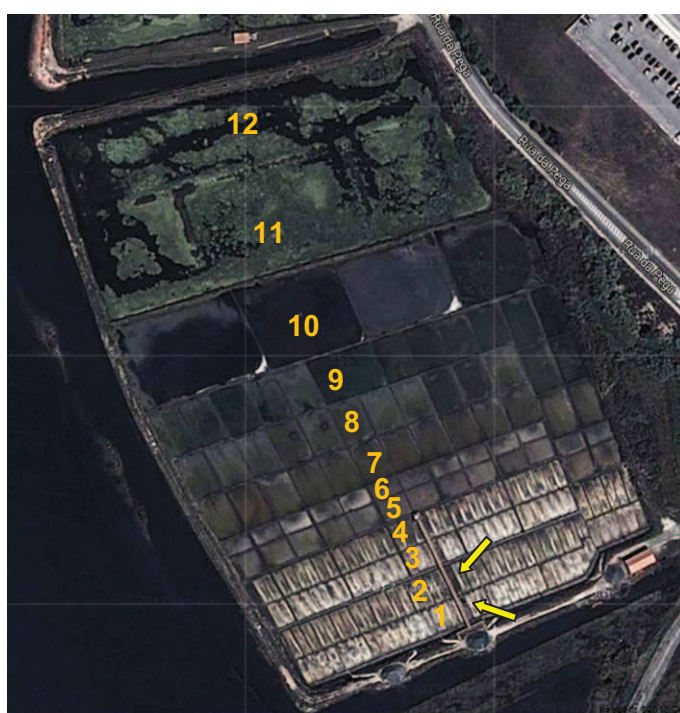
Os locais de amostragem foram seleccionados na Salina da Troncalhada e na Salina de Santiago da Fonte, ambas em Aveiro, no estuário do Rio Vouga. Os locais exploratórios com referências (1-0 e 1-1) apresentados no presente documento dizem respeito à Salina da Troncalhada (Fig.4.1 e Fig. 4.2) e os restantes dizem respeito à Salina de Santiago da Fonte (Fig.4.3).



Fig.4.1 - Imagem da Salina da Troncalhada adaptada do Google Earth: 1 e 3 Cristalizadores, 2 e 4 Pré-cristalizadores, 5 Cabeceiras, 6 Talhos, 7 e 8 Sobre-cabeceiras, 9 Caldeiros, 10 Algibés, 11 e 12 Viveiros.



Fig.4.2 - Os círculos de cor laranja assinalam os locais de amostragem na Salina da Troncalhada, (imagem adaptada do Google Earth).



- 11 e 12 Viveiros
- 10 Algibés
- 9 Caldeiro
- 7 e 8 Sobre-cabeceiras
- 6 Talhos
- 5 Cabeceiras,
- 4 Pré-cristalizador
- 3 Cristalizador
- 2 Pré-cristalizador
- 1 Cristalizador

Fig.4.3 - Imagem das Salinas de Santiago da Fonte, as setas de cor amarela (↑) assinalam os locais de amostragem, adaptada do Google Earth.

4.2 Plano de amostragem

O objectivo dos trabalhos de amostragem nas salinas era recolher materiais (lamas e água) para posterior investigação laboratorial, assegurando a obtenção de informações representativas relativamente à composição mineralógica (qualitativa e semi-quantitativa), química (qualitativa e quantitativa) e microbiológica e, também, sobre a distribuição na área investigada de determinados elementos químicos maiores, menores e traço.

Assim sendo, foram considerados na elaboração do plano de amostragem realizada nas salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte, os seguintes factores:

- a. Distribuição dos pontos de amostragem;
- b. Número de pontos de amostragem;
- c. Profundidade de amostragem;
- d. Quantidade de amostra necessária – tamanho da amostra;
- e. Protocolo de amostragem;
- f. Metodologias de recolha das amostras e acondicionamento.

a. Distribuição dos pontos de amostragem

O objectivo primário ao estabelecer-se o esquema de distribuição dos pontos de amostragem foi implementar um levantamento de dados representativos das lamas das salinas, considerando sempre a aquisição de conhecimentos prévios, custo e tempo da investigação na abordagem inicial. O objectivo secundário foi a implementação de um esquema de amostragem simples que facilitasse a análise dos dados, a implementação no campo e a replicação para outras salinas.

A adopção do esquema de amostragem teve também em consideração a identificação e distribuição de eventuais contaminantes.

O plano de amostragem foi ajustado após informações preliminares obtidas durante e após os trabalhos de investigação exploratórios.

A segunda fase dos trabalhos foi desenvolvida nas Salinas de Santiago da Fonte. Neste local a amostragem centrou-se nos tanques pré-cristalizadores e cristalizadores, visto que, no seguimento da nossa investigação foi reconhecido que é nestes tanques que há maior concentração de sais na água e na lama de fundo.

b. Número de pontos de amostragem

Nos trabalhos exploratórios o número de pontos amostrados foi condicionado pelo número de reservatórios (tanques) das salinas, tendo-se optado pela recolha de uma amostra por cada tanque. Nos trabalhos posteriores, executaram-se várias amostragens, mas sempre nos tanques pré-cristalizador e cristalizador.

c. Profundidade de amostragem

A profundidade da amostragem alcançada foi condicionada pela força máxima manualmente empregue na cravação dos tubos de PVC (com diâmetro 3,7cm) durante a recolha das primeiras amostras nas Salinas da Troncalhada e pela capacidade de cravação a vácuo do equipamento utilizado posteriormente na recolha das amostras nas Salinas de Santiago da Fonte.

d. Quantidade de amostra necessária

Considerou-se que a quantidade de amostra necessária depende da capacidade de penetração do amostrador na lama, ou seja, maior profundidade alcançada maior quantidade de material recolhido.

Para o estudo da beneficiação procedeu-se à recolha de metade dos materiais resultantes dos trabalhos de limpeza e manutenção dos drenos do fundo dos dois tanques cristalizadores.

e. Protocolo de amostragem

As amostras foram referenciadas por números atribuídos aos tanques seguidos de 0 ou 1 caso a amostra tenha sido colhida antes ou após a safra, a título de exemplo temos 1-0, isto é, a amostra foi colhida no tanque 1 antes da safra (Fig.4.4).

O principal objectivo da referenciação das amostras é criar uma conexão entre a amostra recolhida e a sua origem.

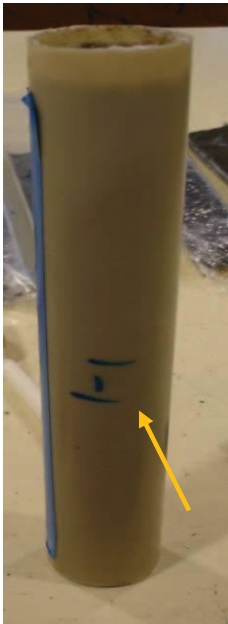


Fig. 4.4 – Pormenor do tubo amostrador (PVC, com diâmetro 3,7cm) referenciado.

f. Metodologias empregadas na recolha e no acondicionamento das amostras

Recolha de amostras de lama

Para a recolha das amostras de lama foram usados tubos de PVC (Fig.4.5 e Fig.4.6).

As amostras foram colhidas segundo o alinhamento dos tanques, tendo permanecido no interior dos amostradores devidamente fechadas.



Fig.4.5 - Cravação do tubo de colheita da amostra no tanque cristizador.



Fig.4.6 - Recolha do tubo usado na colheita de uma amostra no tanque evaporador da salina.

O amostrador usado consiste num tubo de PVC ligeiramente aguçado na ponta com um anel de plástico soldado na parte oposta para facilitar a remoção após cravação.

A cravação foi executada através de pressão manual sobre o tubo (Fig.4.7) nos trabalhos exploratórios e, posteriormente teve o auxílio de um equipamento desenvolvido para o efeito (Fig.4.8 e Fig.4.9).

Para a recuperação manual do tubo amostrador, tendo a amostra no interior, foi colocada uma rolha de borracha no topo do tubo com o objectivo de criar vácuo, tendo sido, posteriormente, efectuada a recolha. Na recuperação mecânica foi mantido o vácuo no sistema e, com auxílio de uma corda fez-se a recolha, como pode ser visto na figura 4.10.

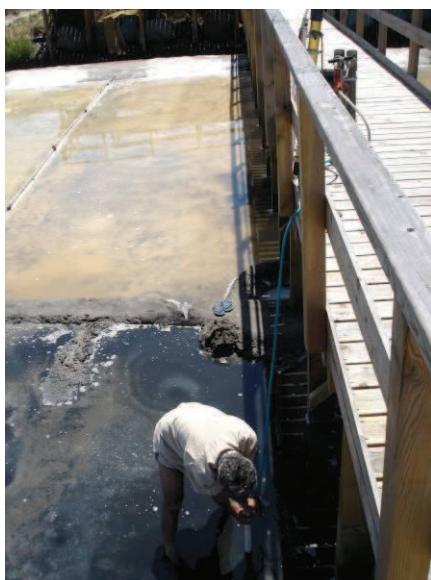


Fig.4.7 - Preparação do tubo amostrador para cravação no pré-cristalizador das Salinas de Santiago da Fonte.



Fig.4.8 - Pormenor do tubo amostrador cravado no pré-cristalizador das Salinas de Santiago da Fonte.



Fig.4.9 - Equipamento para cravação de tubos amostradores e bombagem para obtenção de vácuo no processo de amostragem.

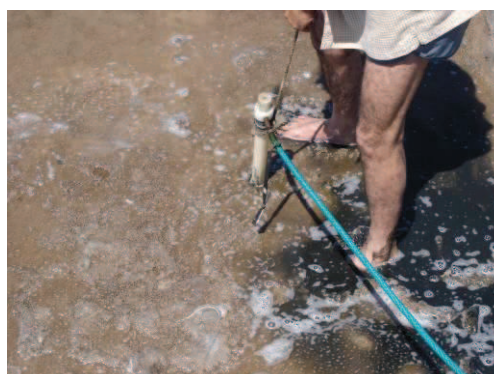


Fig.4.10 - Recuperação da amostra no interior do tubo de PVC.

As amostras colhidas nos tubos amostradores de PVC foram seladas de seguida. Para o efeito, foram colocadas tampas nos topos dos tubos que, de seguida, foram introduzidos em mangas plásticas.

Após os trabalhos de avaliação das resistividades do sedimento recolhido, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 5, procedeu-se à abertura dos tubos amostradores que continham as amostras, com auxílio de uma rebarbadora para cortar o PVC e um fio metálico para cortar a amostra que ficou dividida pelas duas meias canas, tal como está representado na figura 4.11.

Posteriormente foi feita a descrição da variação composicional e textural em cada coluna de sedimento, selecionadas as zonas interessantes para amostrar e retiradas, pontualmente, porções de sedimento a diferentes profundidades na coluna de sedimento para posterior análise através de DRX e FRX.

Finalmente as amostras ficaram acondicionadas em sacos de plástico (Fig.4.12).

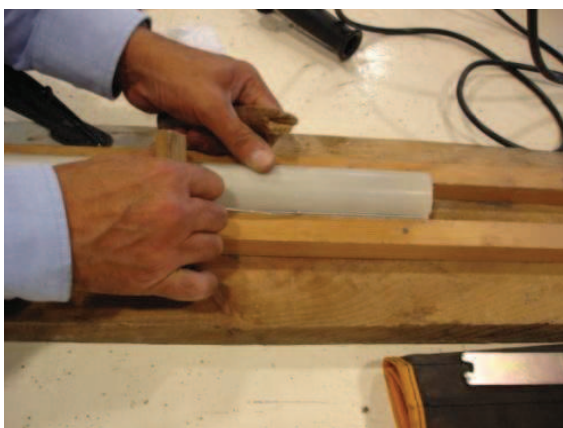


Fig.4.11 - Pormenor passagem do fio de metal para corte do sedimento.

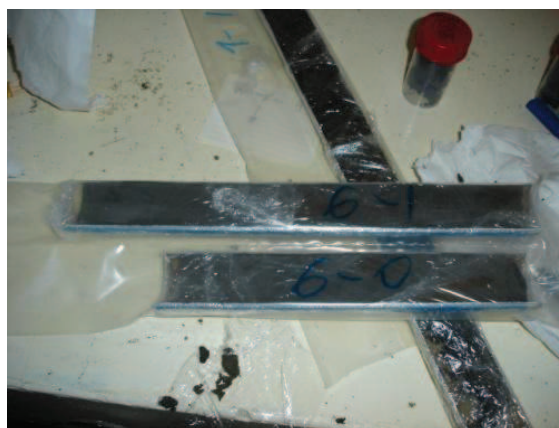


Fig.4.12 - Duas meias canas contendo o respectivo sedimento acondicionadas após a realização de ensaios de resistividade.

4.3 Amostragem de lamas manipuladas e esterilizadas para estudos microbiológicos

A amostragem de lamas manipuladas e esterilizadas para estudos microbiológicos foi realizada de acordo com o esquema representado na figura 4.13.

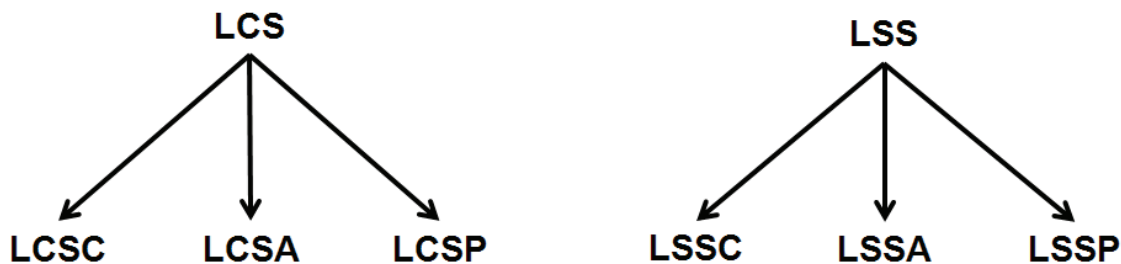


Fig. 4.13 - Esquema de amostragem das lamas para ensaios microbiológicos.

Legenda das referências da amostragem: **LCS** – Lama com sal; **LSS** – Lama sem sal; **LCSC** – Lama com sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação; **LCSA** – Lama com sal submetida a autoclave para esterilização; **LCSP** - Lama com sal submetida a pressão para esterilização; **LSSC** - Lama sem sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação e beneficiação; **LSSA** – Lama sem sal tratada em autoclave para esterilização; **LSSP** - Lama sem sal submetida a pressão para esterilização.

Nota: As lamas LCSC e LSSC foram usadas para controlo.

4.4 Amostragem de água

Inicialmente foram recolhidas durante a safra, nas salinas de Santiago da Fonte, amostras de água do cristalizador para utilização nos trabalhos exploratórios de beneficiação da lama.

Tendo em vista o armazenamento da água foi levado a cabo um estudo durante a actividade salícola. Para o efeito, foram recolhidas amostras de água do pré-cristalizador e cristalizador das salinas de Santiago da Fonte (Fig. 4.14) em três períodos distintos: no arranque da safra, ou seja, quando o primeiro sal começou a precipitar; durante a safra, mas em períodos diferentes; e no final da safra.

Para este objectivo foi adoptado para cada tanque o procedimento seguinte: inicialmente foram medidas a temperatura e a densidade da água do respectivo tanque; seguidamente foi recolhida uma amostra da água; posteriormente foram efectuadas análises químicas ao resíduo sólido/precipitado. Concluiu-se que é no final da safra que as águas se apresentam mais mineralizadas.



Fig.4.14 – Pormenor da garrafa com água hipersalina para análise microbiológica.

As águas do final da safra são rejeitadas pelos marnotos, pelo que foi decidido que a recolha da água deveria acontecer durante a safra.

Para a recolha das águas do cristalizador foram usadas barricas de plástico de grande capacidade (Fig.4.15), um filtro desenvolvido para o efeito (Fig.4.16), um gerador e uma bomba da marca Einhell, modelo BG-DP7835 (Fig.4.17). Foram recolhidos, aproximadamente, 1.000 litros de água, depois transportados e armazenados no Departamento de Geociências, para serem utilizados na investigação.



Fig.4.15 - Colocação do filtro no tanque cristalizador e uma das barricas usadas para transporte da água.



Fig.4.16 – Filtro instalado no cristalizador para posteriormente ser colocada a bomba no interior.



Fig.4.17 - Bomba utilizada.

Foram efectuadas diversas análises microbiológicas em amostras de água, tanto na água recolhida em diferentes períodos no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte, como na água armazenada (Fig.4.18 e Fig.4.19).



Fig.4.18 – Pormenor da recolha de água hipersalina, efectuada no cristalizador, para análise microbiológica.



Fig.4.19 - Recolha de uma amostra da água armazenada no depósito para análise microbiológica.

Capítulo 5

Zonografia geofísica do sedimento de fundo dos tanques

5.1 Materiais e métodos

A amostragem das lamas para a medição da resistividade eléctrica consistiu na cravação de tubos de PVC, inicialmente em todos os tanques das salinas da Troncalhada (antes da safra e após a safra), posteriormente após obtenção das medidas de resistividade exploratórias. Foi dado particular relevo às medições nos tanques pré-cristalizador e cristalizador nas salinas de Santiago da Fonte tendo-se efectuado mais colheitas de amostras nestes locais em diferentes épocas (antes da safra, durante a safra e após a safra).

Os tubos amostradores de PVC, após recolha da cravação no fundo, foram de imediato fechados com rolhas de borracha e fita adesiva para evitar a perda de humidade. Posteriormente, no Laboratório de Geofísica do Departamento de Geociências, foram abertos furos com espaçamento definido (Fig.5.1 e Fig.5.2) ao longo dos tubos amostradores.

As medidas foram obtidas com um Resistímetro da marca Atlas Copco, modelo ABEM, SAS 300B e, para o efeito, introduziu-se corrente eléctrica nos topos dos tubos em A e B (Fig. 5.3 e Fig.5.4). Em seguida, variando a posição dos eléctrodos de potencial M e N emparelhados (Fig. 5.4) ao longo dos tubos, do topo para a base, mediu-se a distribuição da resistividade em função da profundidade e obtiveram-se os gráficos de resistividade para cada uma das amostras (Fig. 5.5).



Fig.5.1 – Tubo com a amostra no qual foram feitos furos longitudinais com dois centímetros de espaçamento.



Fig.5.2 - Pormenor dos furos equidistantes.



Fig.5.3 - Pormenor do Resistivímetro.

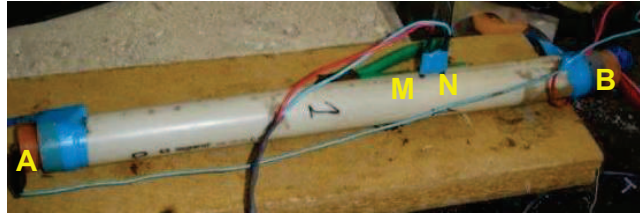


Fig.5.4 - Pormenor da aquisição de resistividades ao longo da "carotte": A e B – corrente eléctrica; M e N - eléctrodos.

Usando a Lei de Ohm $V=R.I$ chega-se a expressão da resistividade eléctrica (ρ)

$$\rho = R * \frac{\text{Área da secção}}{l}$$

A resistência eléctrica R de um dispositivo está relacionada com a resistividade eléctrica ρ dum material por:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{em que:}$$

ρ é a resistividade eléctrica (em ohm metros, Ωm);

R é a resistência eléctrica do material (em ohms, Ω);

l é o comprimento do espécime (medido em metros);

A é a área da secção (S) (em metros quadrados, m^2).

M e N – Eléctrodos
I – Corrente eléctrica

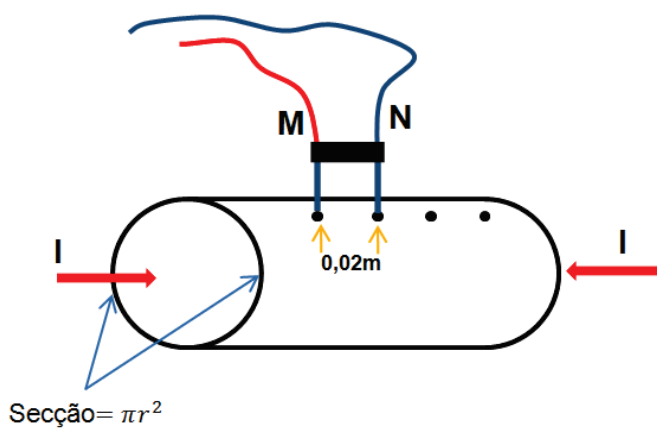


Fig.5.5 - Esquema adoptado para a aquisição de dados.

Foi desenvolvido e testado um equipamento para medição da resistividade eléctrica da água "*in situ*". Considerou-se ser necessário executar novos testes de medição e calibração do equipamento (Fig.5.6).

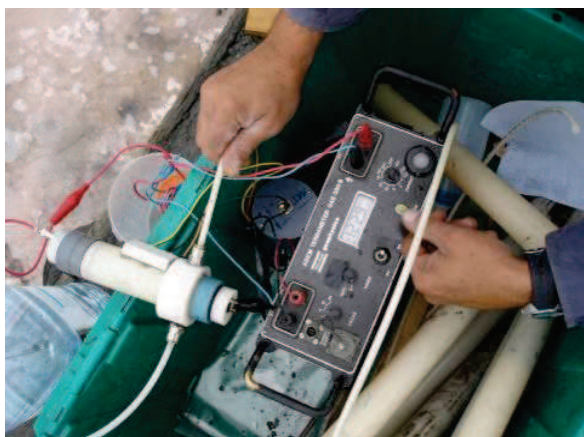


Fig.5.6 – Pormenor do dispositivo de aquisição de resistividade eléctrica da água em fase de teste.

5.2 Salinas da Troncalhada:

5.2.1 Saídas gráficas

No gráfico global que consta na Figura 5.7 estão representadas as resistividades eléctricas adquiridas longitudinalmente no Laboratório e que correspondem às profundidades até 38cm nas amostras ensaiadas (antes da safra, x-0, e após a safra, x-1).

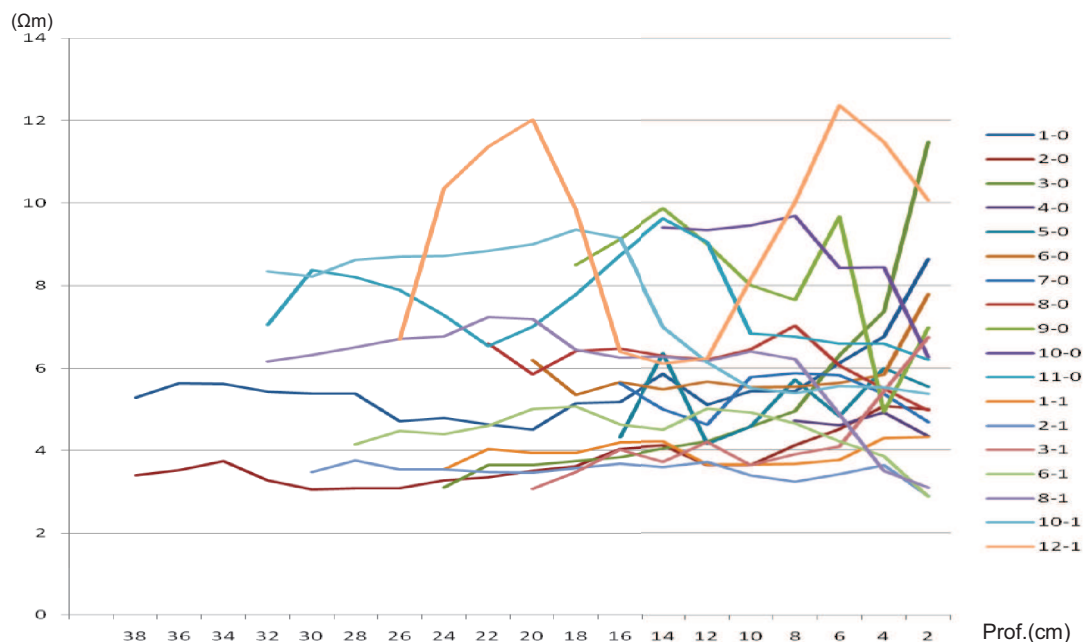


Fig.5.7 - Gráfico com os valores da resistividade eléctrica medidos em todas as amostras.

5.2.2 Medições de controlo e referências adoptadas

Na Figura 5.8 estão representadas as medições de controlo e referências adoptadas.

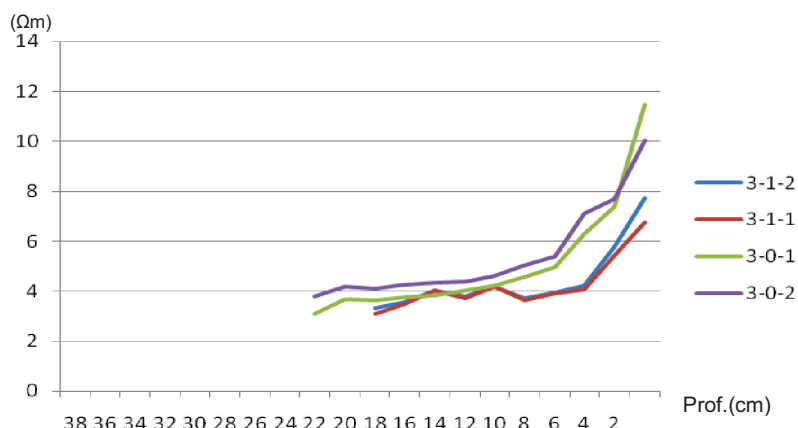


Fig.5.8 - Gráfico com a variação da resistividade eléctrica em profundidade das amostras: 3-1-1 e 3-0-1; 3-0-1 e 3-0-2.

As amostras com referência 3-1-1 e 3-1-2 correspondem à amostra 3 colhida após a safra e, no gráfico da Figura 5.8 reapresentam-se 2 ensaios por cada amostra. A referência 3-0-1 corresponde à amostra número 3, o índice 0 corresponde à amostragem efectuada antes da safra e, o índice 1 diz respeito à primeira medição de resistividade efectuada na amostra. A referência 3-0-2 diz respeito a amostra 3, o índice 1 diz respeito à recolha efectuada antes da safra e o índice 2 corresponde à medição de resistividade 20 dias após a primeira medição, funcionando como uma contra-análise (Fig.5.9).

Verifica-se que após 20 dias as amostras mostram o mesmo comportamento e valores de resistividade eléctrica muito semelhantes.

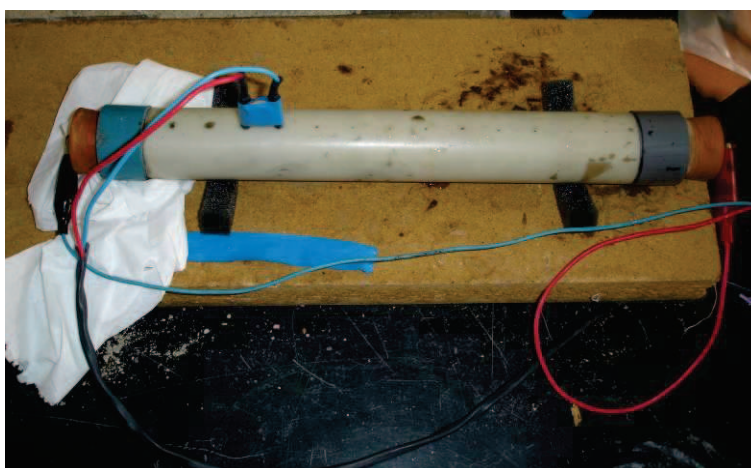


Fig.5.9 - Pormenor da aquisição de resistividades eléctricas ao longo da “carotte” da amostra 3-0-2 (após 20 dias).

5.2.3 Medição e descrição

No gráfico da Figura 5.10A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 1-0 (antes da safra) e 1-1 (após a safra). Na Figura 5.10B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

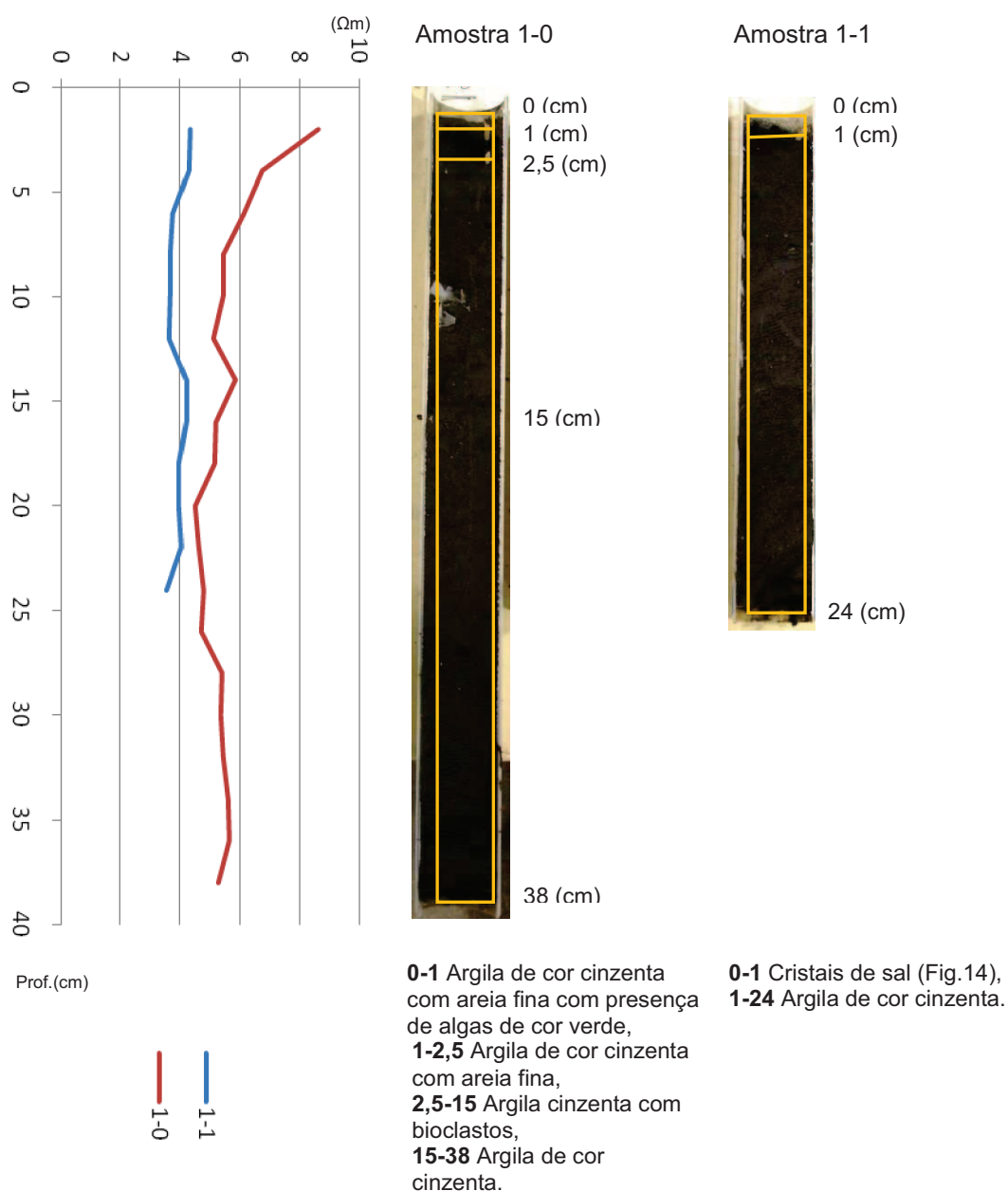


Fig.5.10A – Valores da resistividade das amostras 1-0 e 1-1 em função da profundidade.

Observações: Verifica-se que até à profundidade de 12cm (valor aproximado), existe uma variação da resistividade eléctrica antes da safra e após a safra sendo o valor da resistividade sempre mais alto antes da safra.

No gráfico da Figura 5.11A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 2-0 (antes da safra) e 2-1 (após a safra). Na Figura 5.11B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

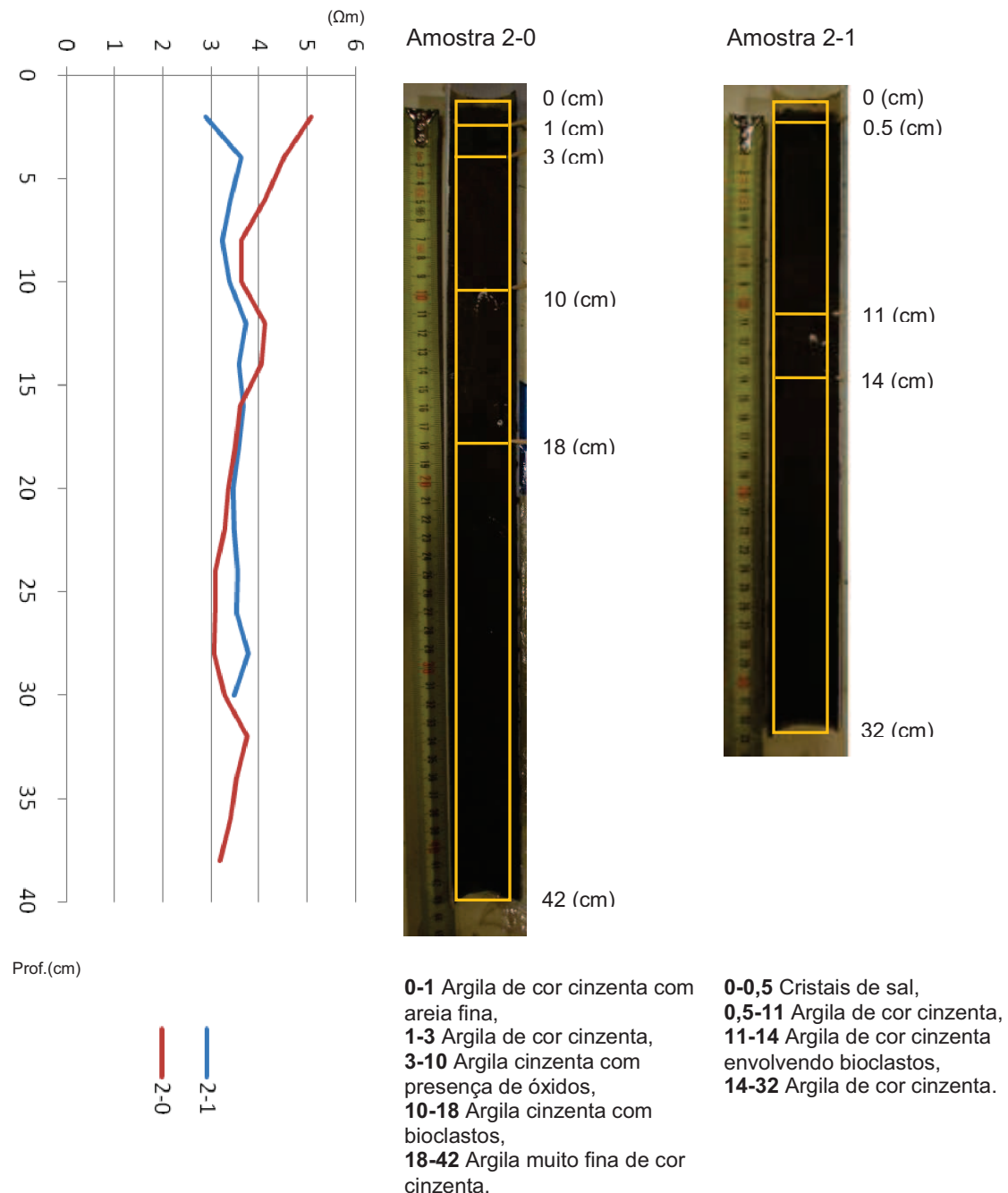


Fig.5.11A – Valores da resistividade das amostras 2-0 e 2-1 em função da profundidade.

Fig.5.11B – Descrição textural das amostras 2-0 (antes da safra) e 2-1 (após a safra).

Observações: Verifica-se que o comportamento no arranque dos dois gráficos (Fig.5.11A) é oposto, sendo o valor da resistividade eléctrica sempre mais alto antes

da safra até aos 18cm, posição a partir da qual se observa um cruzamento dos gráficos resultando um comportamento muito semelhante.

A amostra 2-1 apresentou na parte superior um odor agradável e presença de sal e, a parte inferior da amostra (ponta) evidenciava um odor semelhante ao de ovos podres.

No gráfico da Figura 5.12A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 3-0 (antes da safra) e 3-1 (após a safra). Na Figura 5.12B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

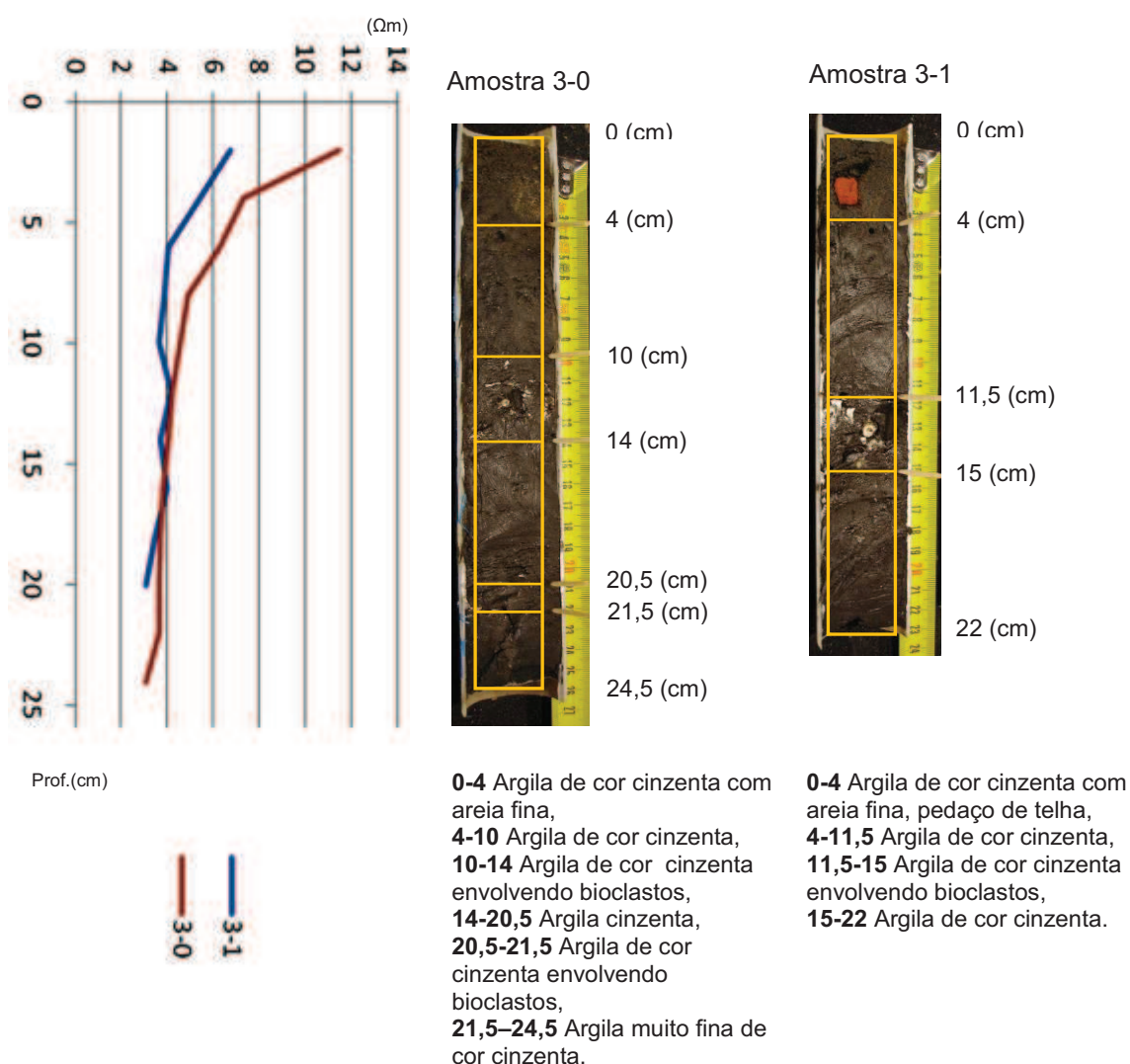


Fig.5.12A – Valores da resistividade das amostras 3-0 e 3-1 em função da profundidade.

Fig.5.12B – Descrição textural das amostras 3-0 (antes da safra) e 3-1 (após a safra).

Observações: O valor da resistividade eléctrica medido é mais elevado na amostra de lama 3-0 até à profundidade de 12cm, a partir da qual os valores medidos são muito similares e apresentam um comportamento semelhante (Fig. 5.12A).

No gráfico da Figura 5.13 constam os valores da resistividade eléctrica da amostra 4-0 (antes da safra).

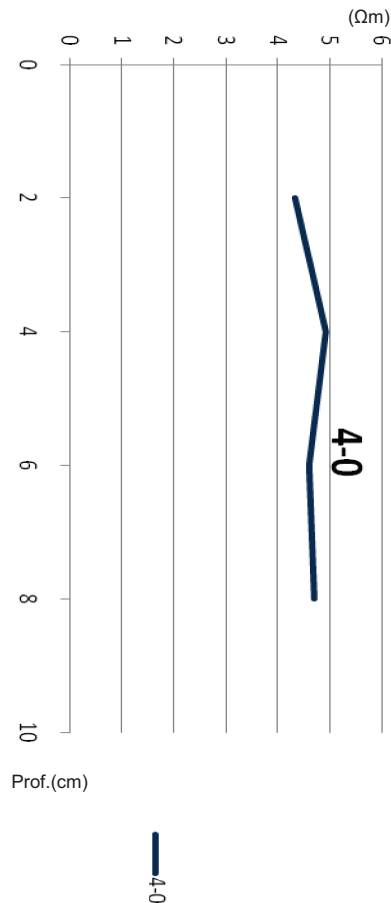
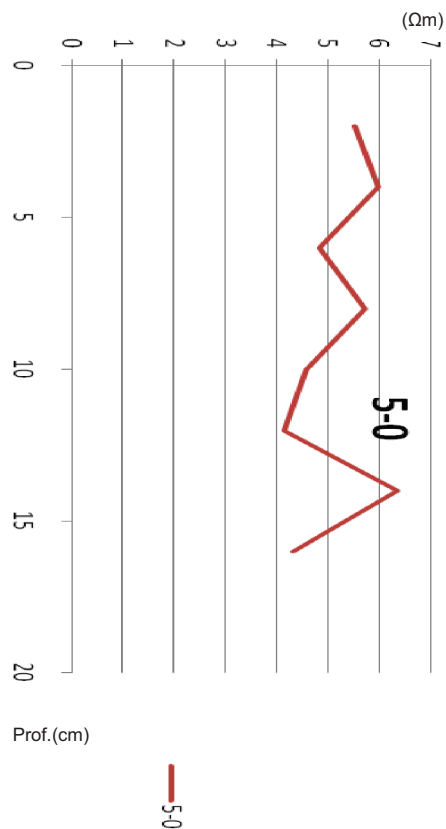


Fig.5.13 - Valores de resistividade da amostra 4-0 em função da profundidade.

Observações: Foi decidido não abrir a amostra para que possa ser controlada, por conseguinte não existe “log” textural.

No gráfico da Figura 5.14A estão representados os valores da resistividade eléctrica da amostra 5-0 (antes da safra). Na Figura 5.14B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.



Amostra 5-0



0-3 Argila de cor cinzenta,
3-17,5 Argila de cor cinzenta com presença acentuada de óxidos corados,
17,5-20 Argila de cor cinzenta.

Fig.5.14A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 5-0 em função da profundidade.

Fig.5.14B - Descrição textural das amostras 5-0 (antes da safra).

No gráfico da Figura 5.15A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 6-0 (antes da safra) e 6-1 (após a safra). Na Figura 5.15B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

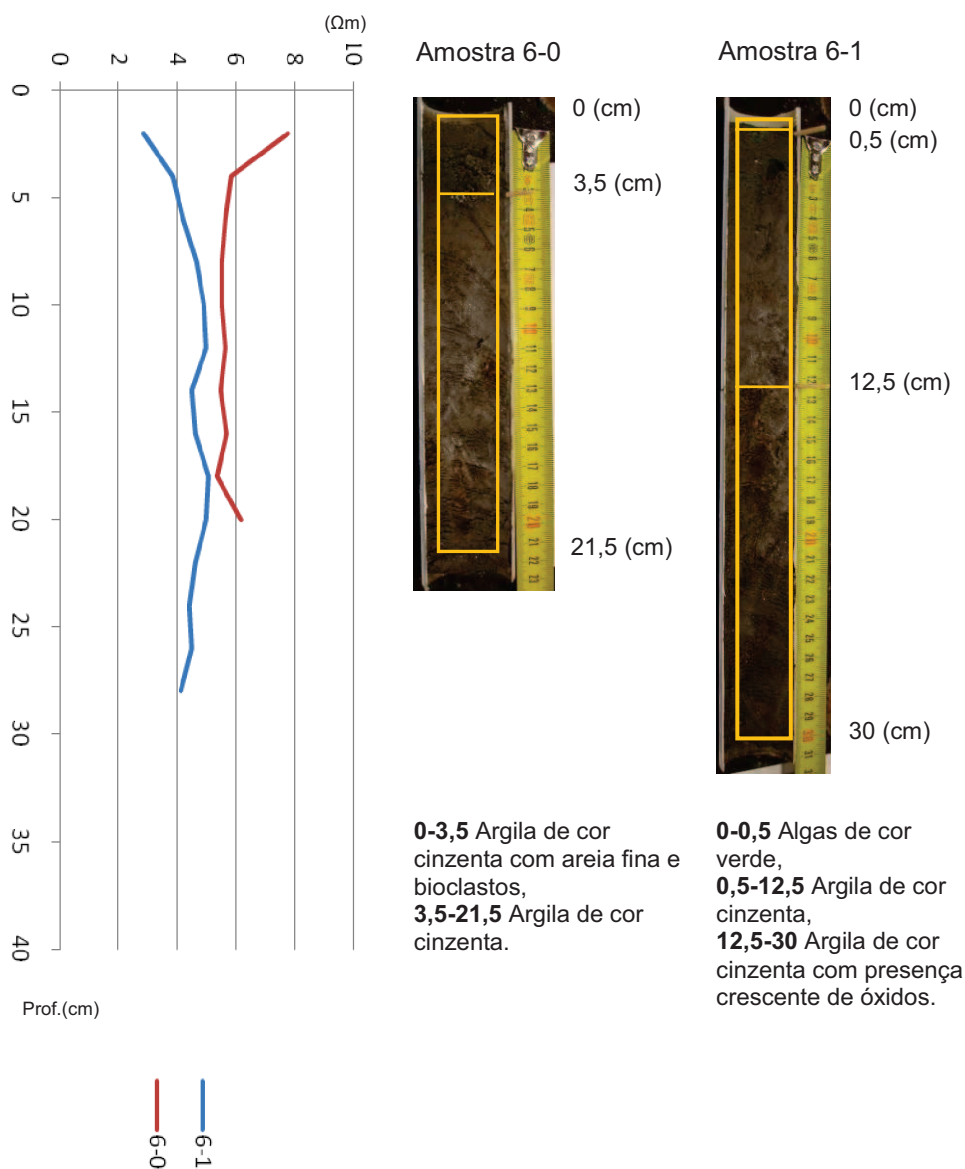


Fig.5.15A - Valores da resistividade das amostras 6-0 e 6-1 em função da profundidade.

Fig.5.15B – Descrição textural das amostras 6-0 (antes da safra) e 6-1 (após a safra).

Observações: Verifica-se que as amostras 6-0 e 6-1 mostram tendência oposta até à profundidade de 10cm, a partir da qual o comportamento passa a ser semelhante mas inverso. No entanto, a amostra 6-0 apresenta sempre valores de resistividade eléctrica mais altos (Fig.5.15A).

Na amostra (6-1) verificou-se que a parte superior apresenta cor verde resultante da presença de algas e emana cheiro a algas marinhas (Fig.5.16C); a parte inferior não emana qualquer cheiro.



Fig. 5.16C - Pormenor das algas verdes no topo do tubo amostrador da amostra (6-1).

No gráfico da Figura 5.17 estão representados os valores da resistividade eléctrica da amostra 7-0 (antes da safra).

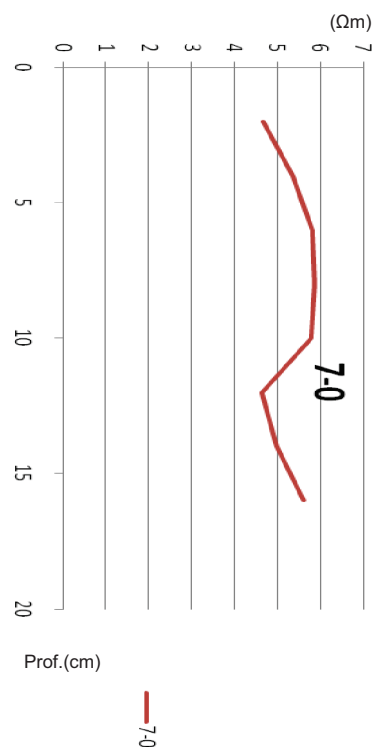


Fig.5.17 - Valores de resistividade da amostra 7-0 em função da profundidade.

Observações: Por estratégia na investigação a amostra foi preservada não havendo portanto descrição do “log” textural.

No gráfico da Figura 5.18A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 8-0 (antes da safra) e 8-1 (após a safra). Na Figura 5.18B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição do “log” textural respectivo.

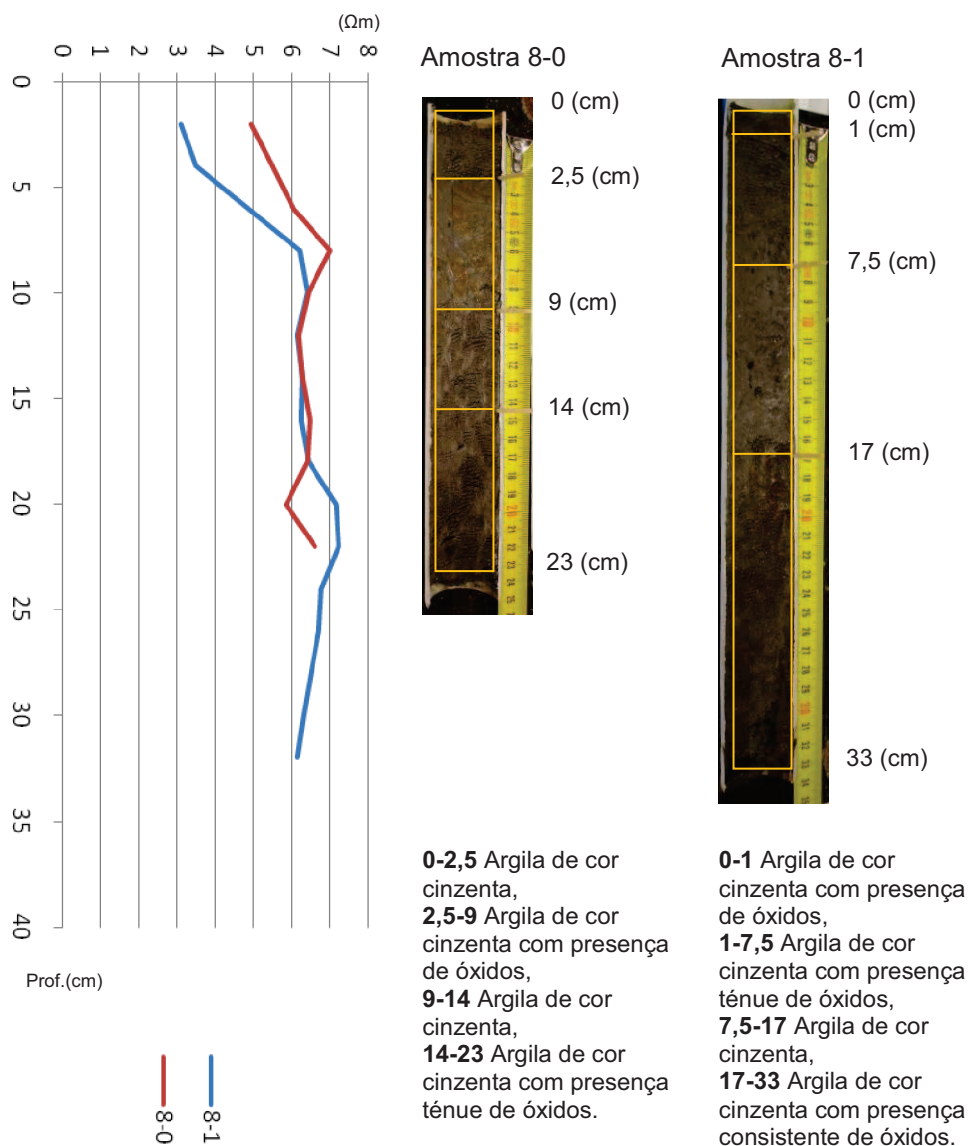
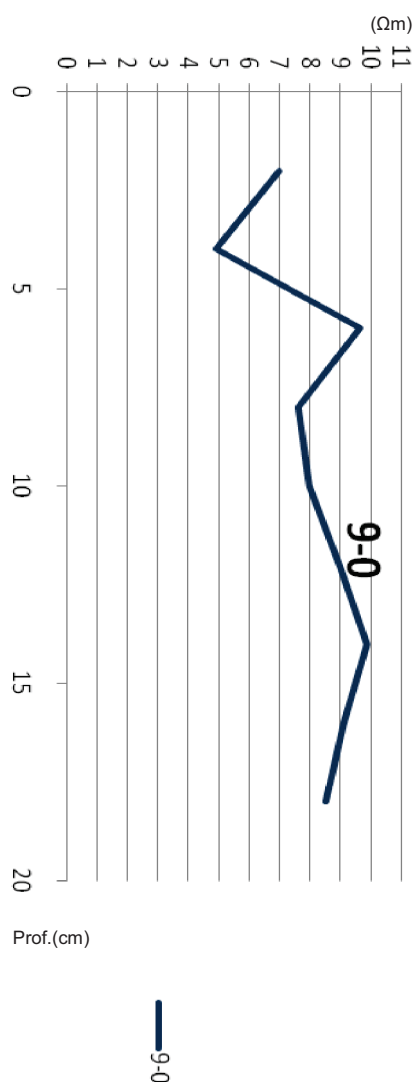


Fig.5.18A - Valores da resistividade das amostras 8-0 e 8-1 em função da profundidade.

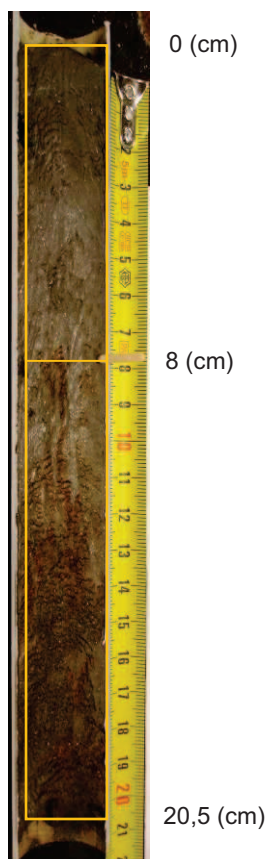
Fig.5.18B – Descrição textural das amostras 8-0 (antes da safra) e 8-1 (após a safra).

Observações: Verifica-se que as amostras 8-0 e 8-1 mostram tendência semelhante ao longo do perfil, no entanto até à profundidade de 10cm o valor da resistividade eléctrica antes da safra é claramente mais alto e, abaixo deste valor o comportamento é muito similar (Fig.5.18A).

No gráfico da Figura 5.19A constam os valores da resistividade eléctrica da amostra 9-0 (antes da safra). Na Figura 5.19B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição do “log” textural respectivo.



Amostra 5-0



0-8 Argila de cor cinzenta,
8-20,5 Argila de cor cinzenta com
 presença crescente em
 profundidade de óxidos.

Fig.5.19A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 9-0 em função da profundidade.

Fig.5.19B - Descrição textural das amostras 9-0 (antes da safra).

No gráfico da Figura 5.20A constam os valores da resistividade eléctrica das amostras 10-0 (antes da safra) e 10-1 (após a safra). Na Figura 5.20B constam as fotos da amostra (meia cana) e a descrição lo “log” textural respectivo.

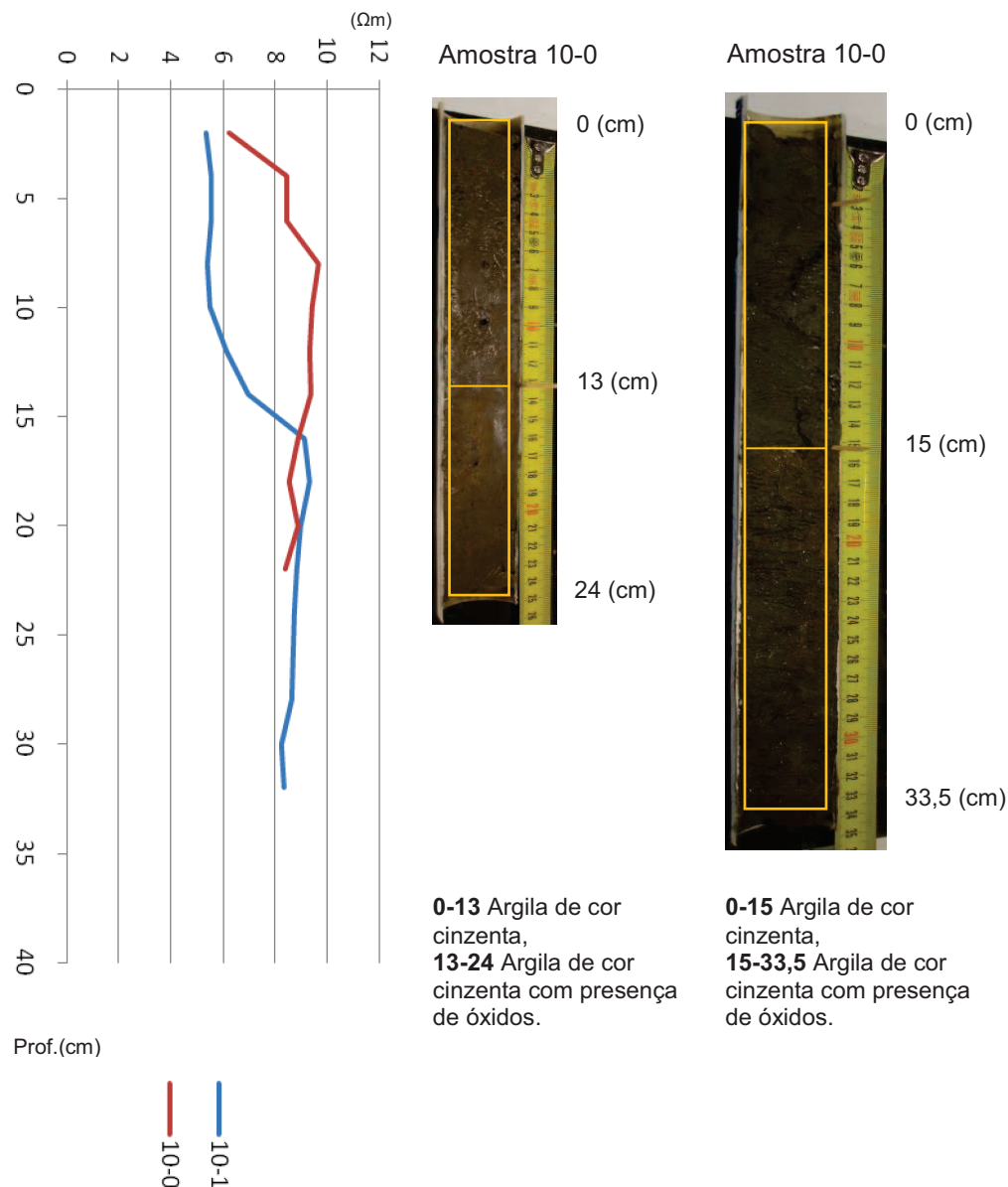


Fig.5. 20A – Valores da resistividade das amostras 10-0 e 10-1 em função da profundidade.

Fig.5.20B – Descrição textural das amostras 6-0 (antes da safra) e 6-1 (após a safra).

Observações: Verifica-se que os gráficos de resistividade eléctrica respeitantes às amostras 10-0 e 10-1 mostram um arranque muito próximo para depois passarem a evidenciar tendência oposta (máxima a cerca de 10cm de profundidade) até à profundidade 15cm; abaixo deste valor o comportamento é muito similar (Fig.5.20A).

No gráfico da Figura 5.21A constam os valores da resistividade eléctrica da amostra 11-0 (antes da safra). Na Figura 5.21B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

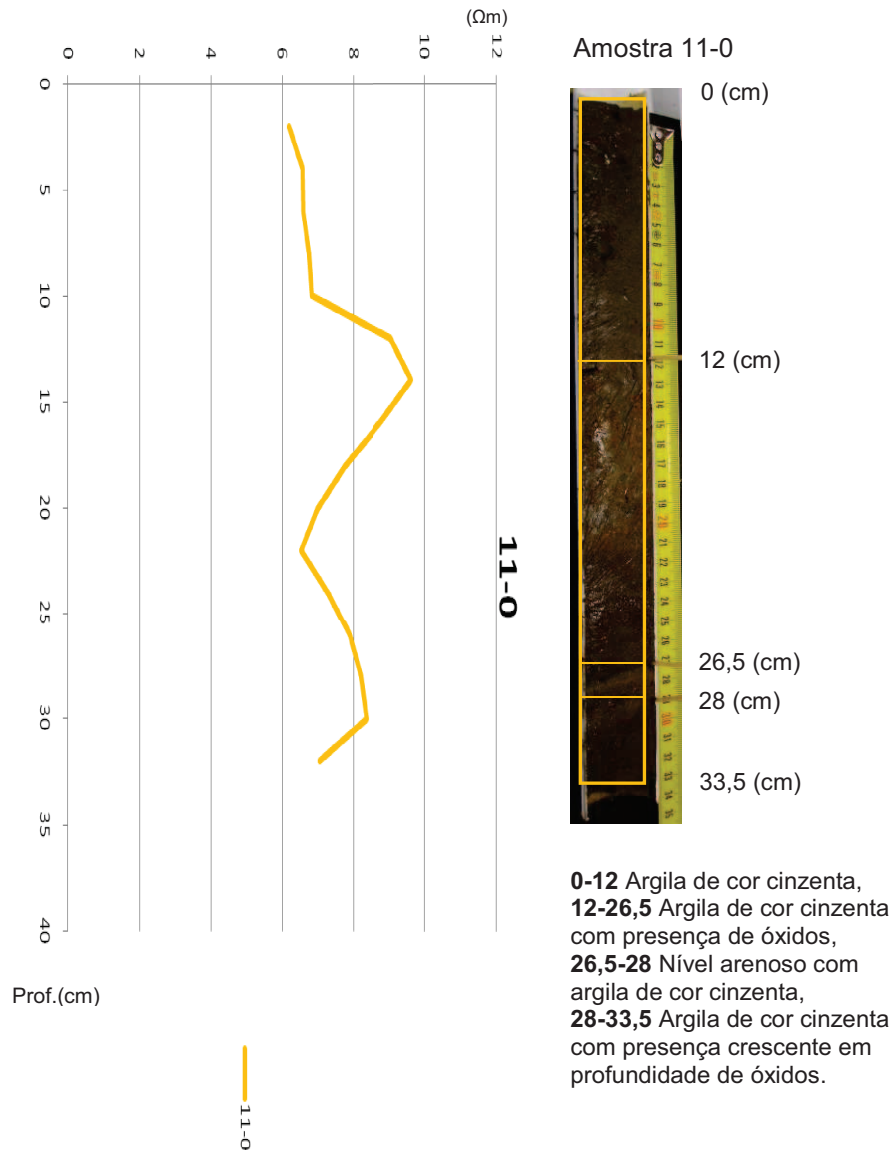
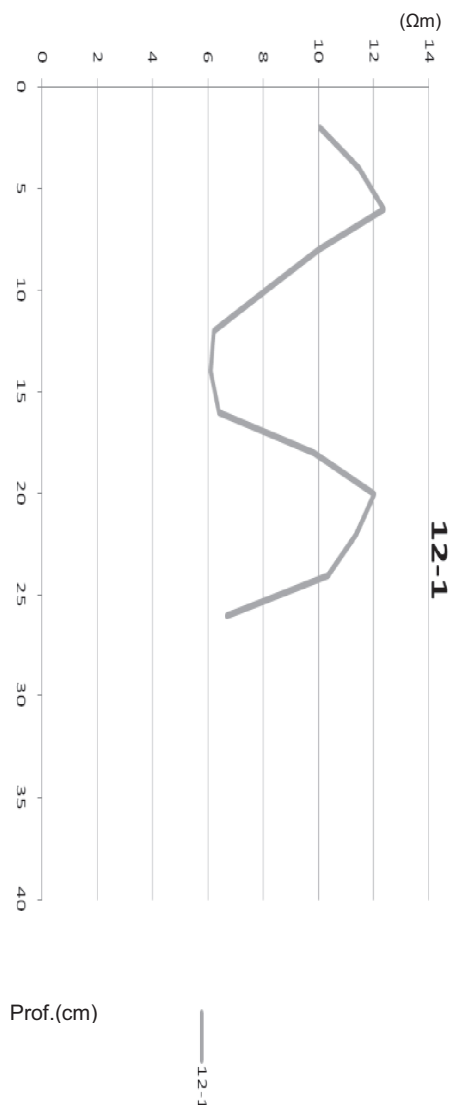


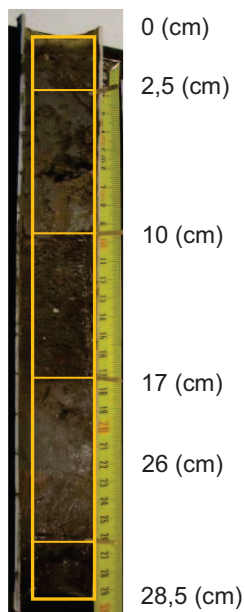
Fig.5.21A - Valores da resistividade eléctrica da amostra 11-0 e em função da profundidade.

Fig.5.21B - Descrição textural das amostras 11-0 (antes da safra).

No gráfico da Figura 5.22A, seguidamente apresentado estão representados os valores de resistividade eléctrica medidos na amostra 12-1 (após a safra). Na Figura 5.22B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição do “log” respectivo.



Amostra 11-0



0-2,5 Argila de cor cinzenta com areia fina,
2,5-10 Argila de cor cinzenta com presença de óxidos,
10-17 Argila de cor cinzenta com areia fina e bioclastos,
17-26 Argila de cor cinzenta com presença de óxidos,
26-28,5 Argila de cor cinzenta com bioclastos.

Fig.5. 22A – Valores da resistividade eléctrica da amostra 12-1 em função da profundidade.

Fig.5.22B – Descrição textural da amostra 12-1 (após a safra).

No gráfico global que consta na Figura 5.23 estão representadas as resistividades eléctricas adquiridas em função das profundidades em todas amostras recolhidas antes da safra.

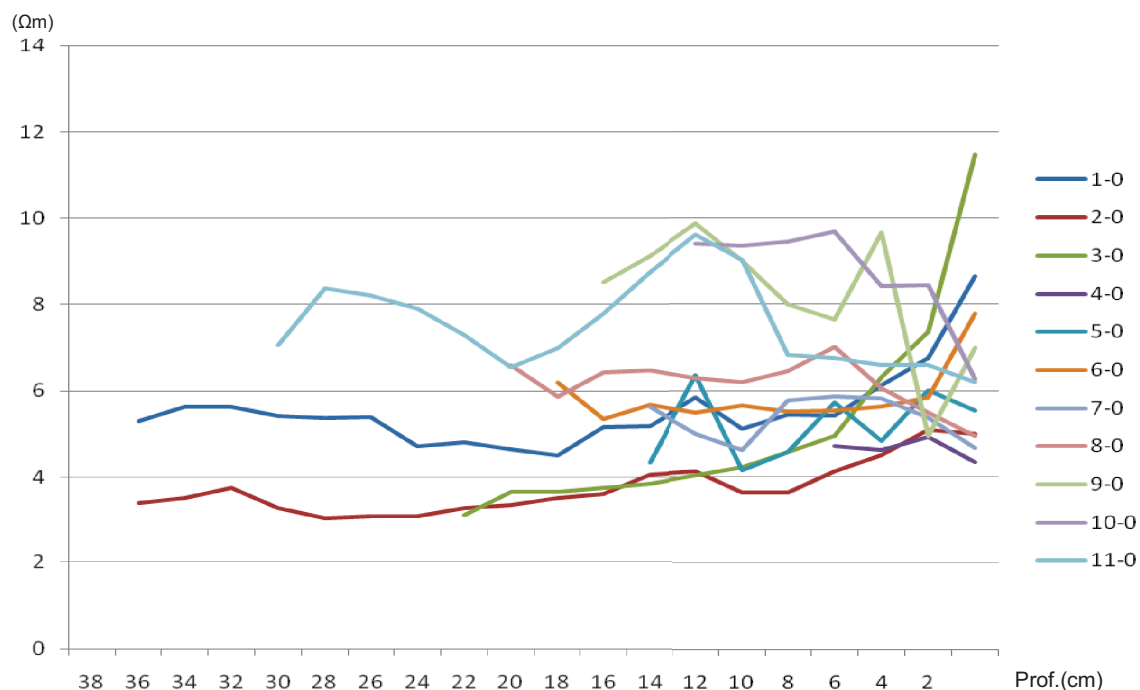


Fig.5.23 – Gráfico global respeitante aos valores de resistividade eléctrica medidos em todas as amostras colhidas antes da safra.

Verifica-se que os valores de resistividade eléctrica apresentados no gráfico da Figura 5.23 diminuem no sentido dos viveiros para os cristalizadores (Fig.4.1), também se constata que o comportamento das amostras 1, 2, 3 e 4 é muito semelhante.

No gráfico global que consta na Figura 5.24 estão representadas as resistividades adquiridas em função das profundidades em todas amostras recolhidas após a safra.

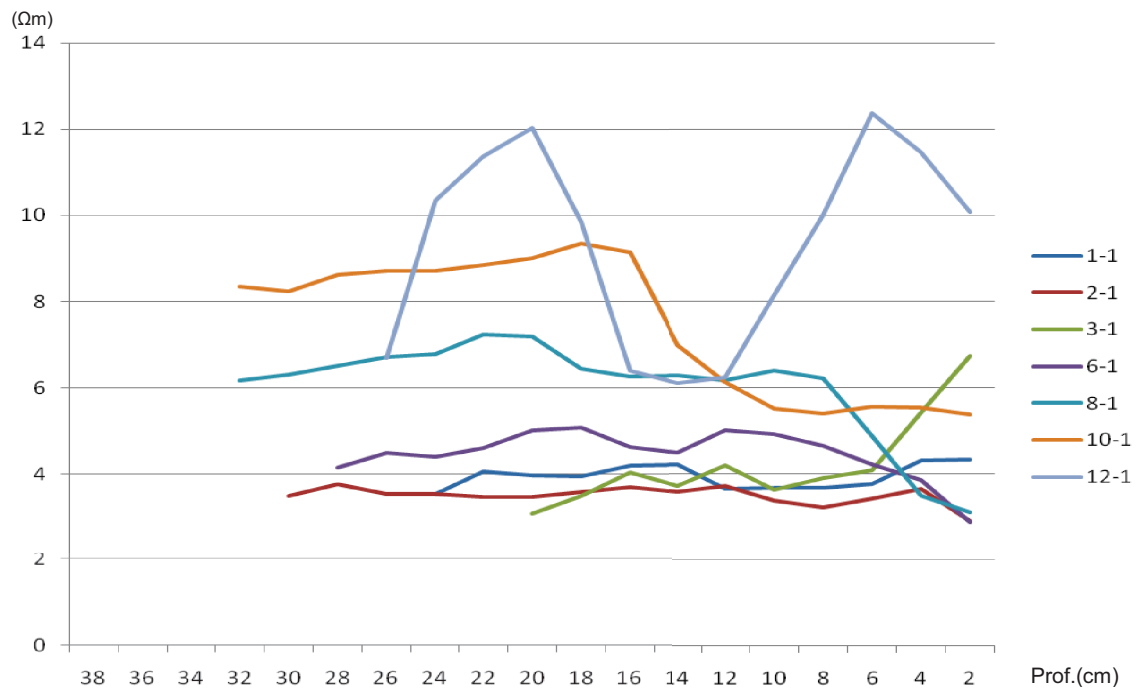


Fig.5.24 – Gráfico global respeitante aos valores da resistividade eléctrica medidos em amostras colhidas depois da safra.

Verifica-se que os valores da resistividade eléctrica diminuem no sentido dos viveiros para os cristalizadores (Fig. 4.1), constatando-se, também, que o comportamento gráfico das amostras 1, 2 e 3 são muito semelhantes, (Fig.5.24).

5.3 Campanha de medição de resistividades eléctricas nos pré-cristalizadores e cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte.

A campanha teve início com a amostragem das lamas para a medição da resistividade eléctrica e consistiu na cravação de tubos de PVC nos mesmos tanques, pré-cristalizador e cristalizador, em diferentes épocas (arranque da safra, durante a safra e no final da safra).

Calendarização dos trabalhos:

Primeira campanha: arranque da safra em 13/07/2012;

Segunda campanha: durante a safra em 30/07/2014;

Terceira campanha: durante a safra em 31/08/2012;

Quarta campanha: fase final da safra em 06/09/2014.

5.3.1 Saídas gráficas

No gráfico global, apresentado na Figura 5.25, estão representadas as resistividades adquiridas longitudinalmente no Laboratório e que correspondem às profundidades nas 12 amostras ensaiadas (durante a campanha).

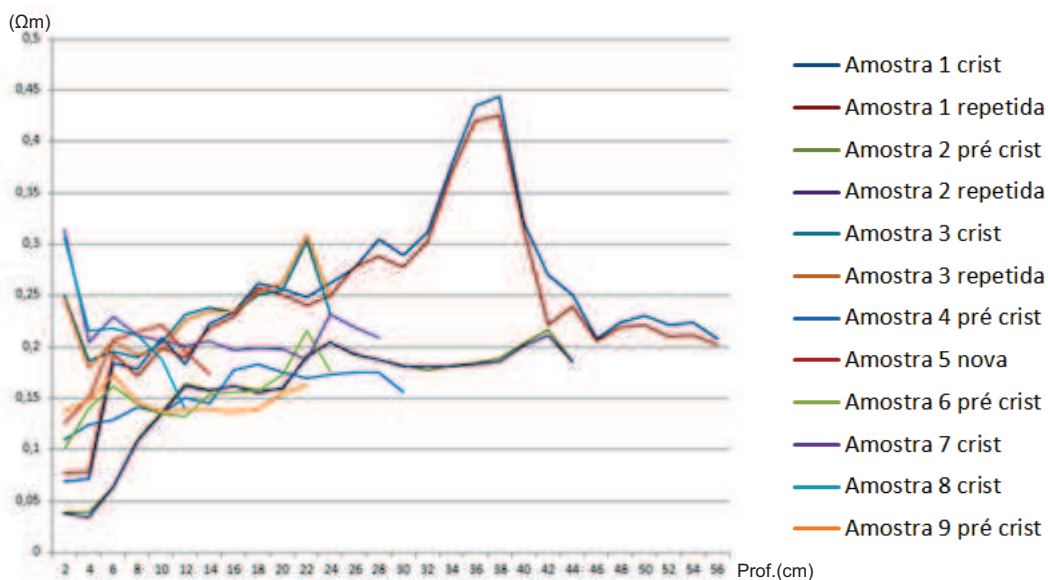


Fig.5.25 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos em todas as amostras colhidas.

Nota: Algumas das medições foram repetidas para confirmar as respostas.

5.3.2 Medição e descrição

No gráfico respeitante aos cristalizadores apresentado na Figura 5.26, estão representados os valores das resistividades eléctricas adquiridos longitudinalmente no Laboratório e que correspondem às profundidades nas amostras (1,3,7 e 8) ensaiadas (durante a campanha).

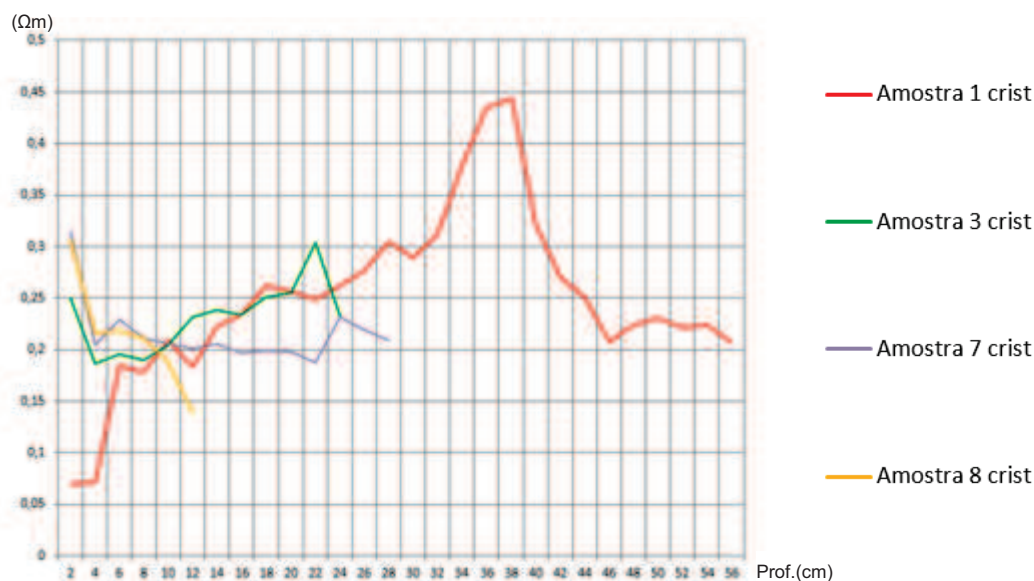


Fig.5.26 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos nas amostras colhidas no cristizador.

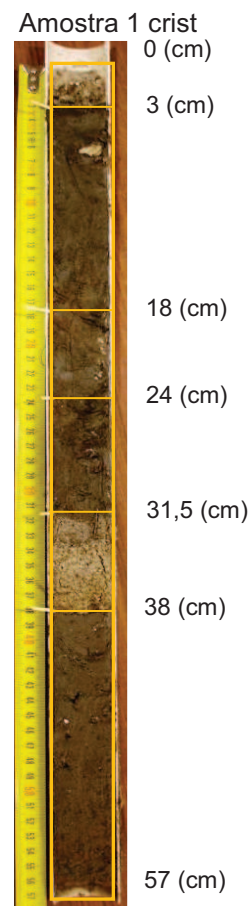
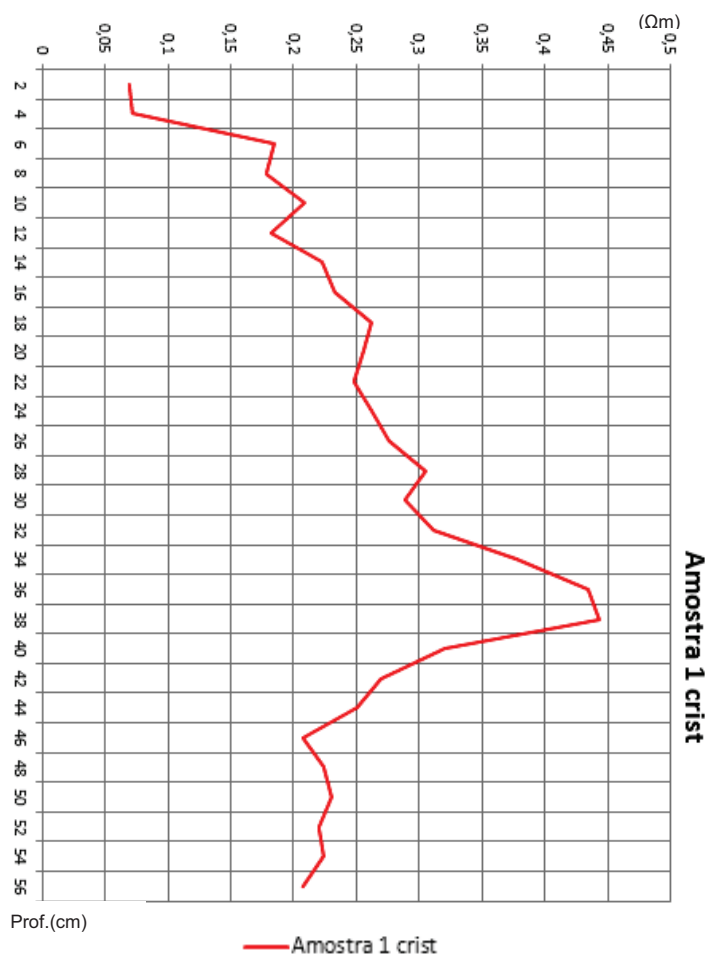
Verifica-se que a amostra 1 apresenta inicialmente baixa resistividade eléctrica comparativamente às outras cujas resistividades são mais altas.

Cristalizadores

Primeira campanha (Amostra 1)

Parâmetros medidos no local de amostragem, sendo a densidade da água 1,25 e a temperatura 35°C.

No gráfico da Figura 5.27A estão representados os valores da resistividade eléctrica da amostra 1 (arranque da safra). Na Figura 5.27B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.



0-3 Sal e areia,
3-18 Argila de cor cinzenta com areia fina, envolvendo bioclastos,
18-24 Argila de cor cinzenta.
24-31,5 Argila de cor cinzenta envolvendo bioclastos,
31,5-38 Nível de areia, zona de drenagem,
38-57 Argila de cor cinzenta envolvendo bioclastos.

Fig.5.27A – Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 1 colhida no cristizador.

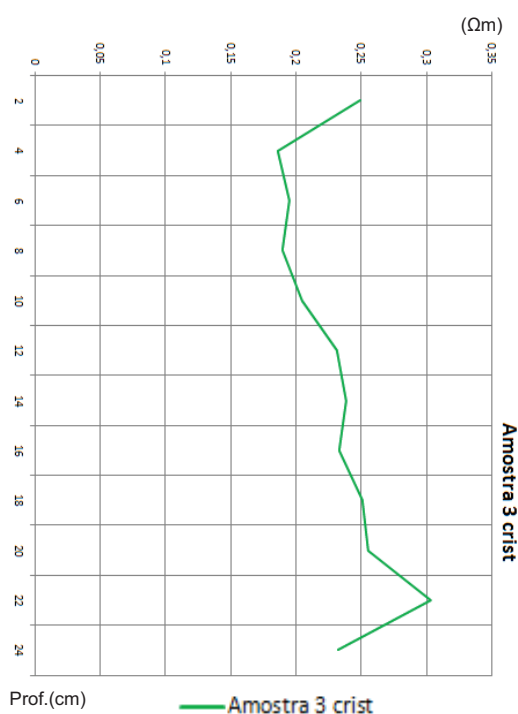
Fig.5.27B – Descrição textural da amostra 1.

A amostra 1 (a vermelho) apresenta uma baixa resistividade eléctrica no arranque para, posteriormente, mostrar um aumento acentuado da resistividade influenciado pelo estrato de areia que funciona como um dreno por onde circula água doce. Ultrapassado este nível de areia a resistividade baixa bruscamente devido à mudança litológica. Verifica-se que a presença da zona de drenagem tem grande influência na resposta gráfica, particularmente entre 28cm e 46cm de profundidade, aproximadamente.

Segunda campanha (Amostra 3)

Parâmetros medidos no local de amostragem: densidade da água 1,25 e temperatura 31°C.

No gráfico da Figura 5.28A estão representados os valores da resistividade eléctrica da amostra 3 (durante a safra). Na Figura 5.28B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.



0-2 Sal e areia,
2-26 Argila de cor cinzenta
 envolvendo bioclastos.

Fig.5.28A – Amostra 3 respeitante ao cristalizador.

Fig.5.28B – Descrição textural da amostra 3.

A amostra 3 (a verde) apresenta uma alta resistividade eléctrica no arranque, atingindo o ponto mínimo aos 4cm de profundidade devido à presença de sal e areia neste nível. O valor da resistividade eléctrica desta amostra é baixo e apresenta após os 4cm um comportamento semelhante.

Terceira campanha (amostra 7)

Parâmetros medidos no local de amostragem: densidade da água 1,25 e temperatura 30°C.

No gráfico da Figura 5.29A estão representados os valores da resistividade eléctrica da amostra 7 (durante a safra). Na Figura 5.29B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.

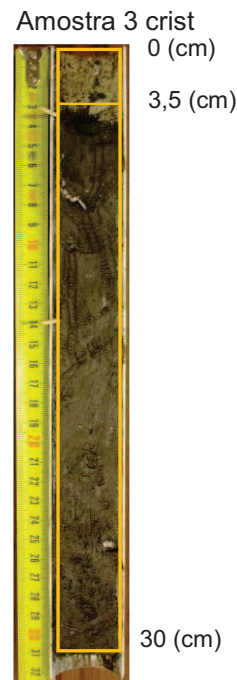
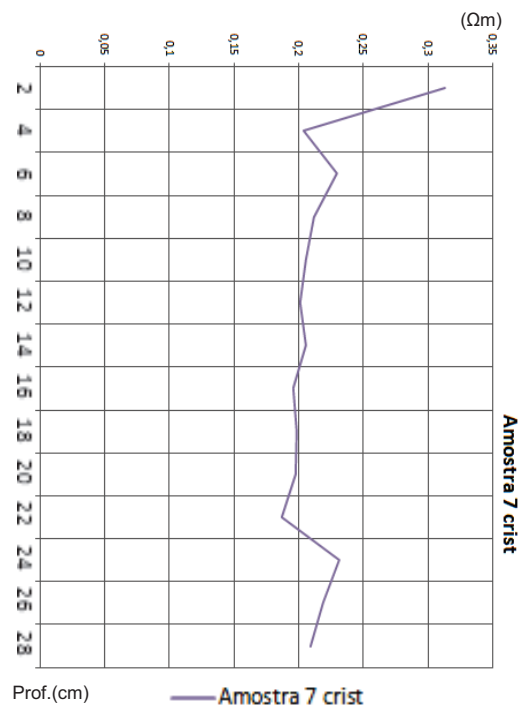


Fig.5.29A – Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 7 colhida no cristalizador.

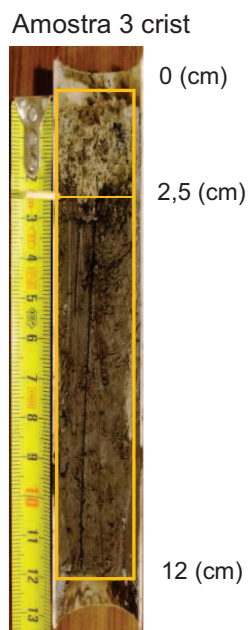
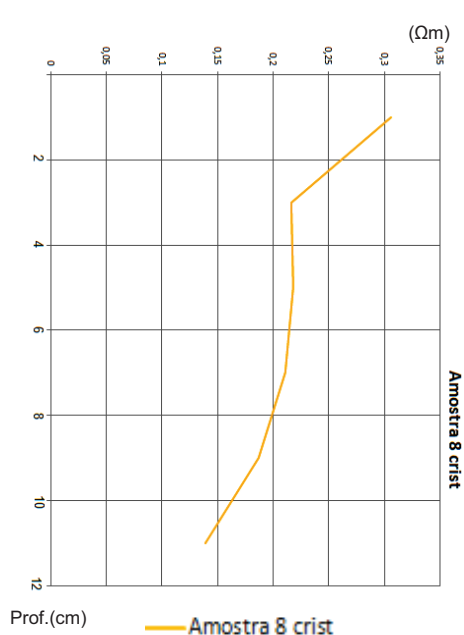
Fig.5.29B – Descrição textural da amostra 7.

A amostra 7 (a lilás) apresenta uma alta resistividade eléctrica no arranque atingindo o ponto mínimo aos 4cm de profundidade devido à presença de sal e areia neste nível e, a partir desta profundidade os valores medidos da resistividade são muito similares.

Quarta Campanha (amostra 8)

Parâmetros medidos no local de amostragem: densidade da água 1,27 e temperatura 34°C.

No gráfico da Figura 5.30A estão representados os valores da resistividade da amostra 8 (fase final da safra). Na Figura 5.30B constam a foto da amostra (meia cana) e a descrição textural respectiva.



0-2,5 Sal e areia,
2,5-12 Argila de cor cinzenta.

Fig.5.30A – Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos na amostra 8 colhida no cristalizador.

Fig.5.30B – Descrição textural da amostra 8.

Na amostra 8 (a laranja) verifica-se um abaixamento da resistividade até à profundidade máxima alcançada, cerca de 13cm. Possivelmente, após esta profundidade caso tivéssemos mais medidas de resistividade, os valores seriam muito semelhantes e baixos, tal como acontece nas restantes amostras (Fig.5.30A).

Pré-cristalizadores

No gráfico apresentado na Figura 5.31, estão representados os valores das resistividades adquiridos longitudinalmente no Laboratório e que correspondem às profundidades nas amostras (2,4,6 e 9) ensaiadas (durante a campanha) nos pré-cristalizadores.

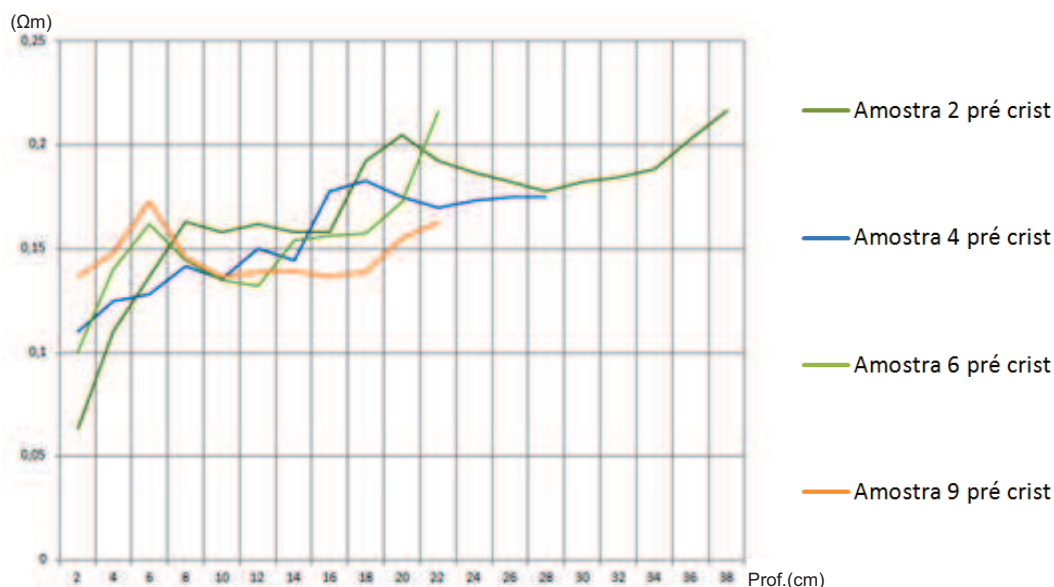


Fig.5.31 - Gráfico respeitante aos valores de resistividade/profundidade medidos nas amostras colhidas no pré-cristalizador.

A resistividade eléctrica medida nas amostras recolhidas no pré-cristalizador é baixa sugerindo alta concentração de sal (solução). Nos 10cm do topo verifica-se um cruzamento das linhas do gráfico, situação que pode resultar da geometria, de micro cristais de sal ou, eventualmente, dum problema de difusão da corrente. Os valores medidos da resistividade eléctrica são baixos, no entanto, verifica-se que aumentam em profundidade.

Parâmetros medidos no local de amostragem:

Amostra 2: densidade da água 1,20 e temperatura 35°C;

Amostra 4: densidade da água 1,24 e temperatura 34°C;

Amostra 6: densidade da água 1,20 e temperatura 30°C;

Amostra 9: densidade da água 1,24 e temperatura 34°C.

5.4 Avaliação

Salina da Troncalhada

De acordo com as Figuras 5.10A, 5.11A, 5.12A, 5.15A, 5.18A, 5.20A, 5.23 e 5.24 é possível concluir que existe uma variação dos valores da resistividade eléctrica com a profundidade, antes e após a safra. Isto é, as medidas de resistividade eléctrica efectuadas em amostras recolhidas nos fundos dos diversos tanques mostram que existem trocas iónicas entre as salmouras, os geomateriais e as águas de Inverno até uma profundidade aproximada de 12cm.

Note-se que, na altura do Inverno até antes da safra, os tanques que compõem as salinas são inundados pela precipitação sazonal o que explica os valores elevados da resistividade eléctrica detectados até certa profundidade. Conclui-se ainda que a partir de 12cm, em termos médios, os valores da resistividade eléctrica não sofrem grande variação, ou seja, não há influência na resistividade do meio, antes e depois da safra, conforme Figuras 5.10A, 5.11A, 5.12A, 5.15A, 5.18A, 5.20A, 5.23 e 5.24.

Lateralmente conclui-se que a resistividade eléctrica diminui no sentido dos cristalizadores ou seja decresce no sentido da obtenção do processamento ou safra do sal, conforme Figuras 5.23 e 5.24. Este comportamento apresenta a mesma tendência, quer antes, quer após a safra.

Conclui-se que após 20 dias as amostras apresentaram o mesmo comportamento e valores de resistividade eléctrica muito semelhantes, conforme Figura 5.8.

Salinas de Santiago da Fonte

Nos cristalizadores

As medidas de resistividade eléctrica efectuadas em amostras recolhidas nos fundos dos cristalizadores mostram que ocorrem trocas iónicas entre as salmouras, os geomateriais e as águas de Inverno até uma profundidade aproximada de 12cm.

A amostra 1 (Fig.5.27A e Fig.5.27B) foi colhida no arranque da safra e, por opção, forçou-se a penetração para que o tubo amostrador alcançasse maior profundidade e deste modo pudesse ultrapassar a zona de drenagem. Concluiu-se que, o facto de a água neste tanque apresentar 1,25 de densidade e existir pouco sal precipitado, tal podia justificar os baixos valores obtidos para a resistividade e que a

presença da zona de drenagem teria influência na resposta gráfica entre os 28 e 46cm de profundidade, aproximadamente.

Conclui-se ainda que as elevadas resistividades eléctricas medidas no topo das amostras (Fig.5.28A, 5.29A e 5.30A) são devidas há presença de sal e areia.

As resistividades eléctricas medidas abaixo do nível com sal e areia apresentam valores similares até ser atingida a zona de maior influência da drenagem que se situa à profundidade aproximada de 28cm (Fig.5.28A e Fig.5.29A).

A zonografia geofísica do sedimento em função da profundidade permitiu clarificar as respostas gráficas resultantes das medições das resistividades.

Nos pré-cristalizadores

Os valores de resistividade eléctrica medidos são baixos sugerindo alta concentração de sal (em solução). Nos 10cm do topo verificou-se que as linhas do gráfico se cruzavam, possivelmente devido à geometria, à presença de micro cristais de sal ou, eventualmente, a um problema de difusão da corrente (Fig.5.31).

Os valores medidos da resistividade eléctrica são baixos, no entanto, verifica-se que aumentam em profundidade (Fig.5.31).

As medidas da resistividade eléctrica das amostras colhidas ao longo do período definido apresentam valores semelhantes evidenciando um comportamento gráfico semelhante (Fig.5.31).

Capítulo 6

Refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte

6.1 Introdução

Verificou-se que os métodos tradicionais comumente empregues (decantação e crivagem) não são eficientes para a refinação do tipo de lama estudado.

Para o efeito desenvolveu-se um equipamento que tira partido da aplicação conjunta de duas técnicas, elutriação e flutuação.

O presente capítulo refere um processo de refinação e beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte. O processo adoptado consistiu:

- Em concentrar a fracção fina e a matéria orgânica finamente dividida associada à componente argilosa;
- Em separar e retirar as areias e os bioclastos presentes em particular os clastos com calibres superiores a 180 μ m considerados sensorialmente inapropriados;
- E, quando necessário, dessalinizar os produtos.

6.2 Materiais e métodos

Para refinar e beneficiar a lama recolhida no cristalizador (Fig.6.1) foi desenvolvido um equipamento para concentrar e dessalinizar a fracção fina associando duas técnicas, elutriação e flutuação (Figuras 6.2 e 6.3).



Fig.6.1 - Recolha de lama durante os trabalhos de reparação do cristalizador pelos marnotos.



Fig.6.2 - Agitação da polpa nos bidões com capacidade máxima de 120 litros.



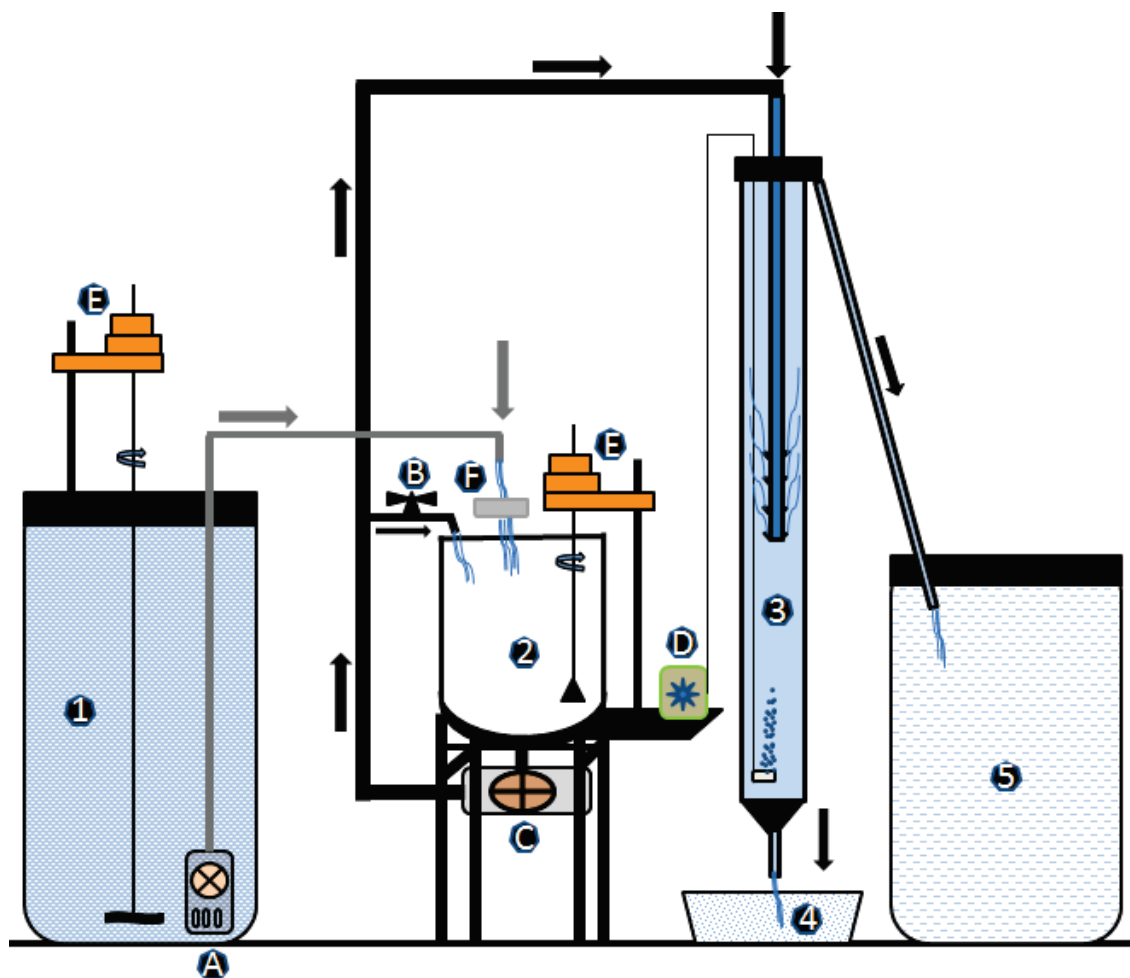
Fig.6.3 - Equipamento desenvolvido para a refinação e beneficiação de lama das salinas.

Descrição do funcionamento do equipamento desenvolvido tendo como suporte o esquema técnico apresentado na Figura 6.4.

De acordo com a Figura 6.4 o material (Lama seca TQ) e água (hipersalina ou destilada) são colocados no bidão assinalado pela letra 1 e, posteriormente são misturados com recurso a um agitador com haste longa e hélice (fabricados para este propósito). Quando a mistura fica homogeneizada (polpa) dá-se início à bombagem da polpa para o segundo estágio passando, previamente, por um crivo com abertura malha 500 μ m (F). No reservatório (2) a polpa é novamente agitada e bombeada (c) para o interior do tubo representado no esquema com letra 3, a torneira (B) que se encontra no percurso da tubagem, gerando um circuito de retorno permite ajustar o caudal de entrada da polpa no estágio 3 para que o nível da polpa se posicione no topo tubo de separação mas sem vazar.

No tubo (3) dá-se a refinação. Para o efeito, a elutriação é gerada nos locais de libertação da polpa (mistura de lama e água, na razão 1:9, respectivamente) direccionados para cima, localizam-se aproximadamente a meio e no interior do tubo gerando deste modo um fluxo ascendente contrário à queda natural das partículas, a flutuação natural é maximizada através da libertação de bolhas de ar no fundo do tubo

(coluna de densidades). O material que sai pelo topo do tubo (3) vai para o reservatório de recolha (5) sendo denominado de *overflow*; o material que sai pela base é encaminhado para o reservatório de recolha (4) com denominação *underflow*.



Legenda:

- 1 Bidão de PVC, primeiro estágio (agitação e bombagem) ,
- 2 Reservatório, segundo estágio (agitação e bombagem),
- 3 Tubo de separação dos materiais devido à elutriação, flutuação natural e libertação de bolhas de ar,
- 4 Reservatório de recolha do *underflow*,
- 5 Reservatório de recolha do *overflow*,
- A Bomba,
- B Torneira, controlo manual do caudal no tubo de separação,
- C Bomba,
- D Compressor de ar,
- E Agitador,
- F Crivo de controlo com abertura de malha 500µm,

Fig. 6.4 - Esquema técnico do equipamento desenvolvido para refinar e beneficiar as lamas das salinas.

Na Figura 6.5 estão identificados no tubo, com recurso aos dedos indicadores; na secção inferior, o local de libertação do ar injectado e na parte intermédia o local de libertação da polpa.

Na Figura 6.6 estão representados o tubo 3, o tubo interno com os locais de libertação ascendente da polpa e bolhas de ar e pormenorizadamente a redução da secção do tubo interior de descarga da polpa. Sendo o caudal constante, a redução da secção do tubo interno origina o aumento da velocidade da polpa, resultando no aumento da velocidade de libertação da polpa e do fluxo ascensional.



Fig.6.5 - Pormenor no tubo de separação granulométrica, dos locais de saída da polpa (parte superior) e do ar (na parte inferior).

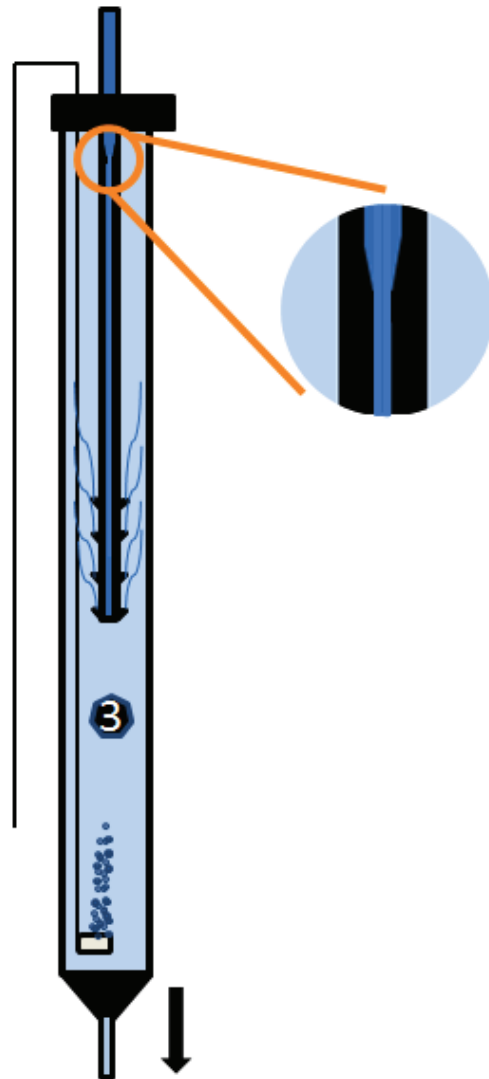


Fig.6.6 Pormenor técnico da redução do diâmetro do tubo interno na coluna.

Pormenores de operacionalidade do equipamento tendo por base o esquema técnico constante na Figuras 6.4.

Quando o caudal de entrada e o nível da polpa no tubo (3) estão correctamente equilibrados ouve-se um silvo característico provocado pelo escoamento do material denominado *overflow* pelo tubo ligado ao topo do tubo (3).

As variações que solicitam o ajustamento do caudal são, a diminuição do volume de polpa no estágio 2, provocando o abaixamento da carga (pressão) na entrada da bomba (c) e se o volume de polpa do estágio 2 ultrapassa o nível de equilíbrio de entrada e saída de polpa, promovendo o aumento da carga (pressão) traduzindo-se num aumento excessivo do caudal originando um desequilíbrio do nível de polpa no interior do tubo 3 e provocando o escoamento através da abertura da torneira. Numa fase de arranque ou em contínuo, o nível da polpa no reservatório (2) encontra-se estático. Na fase final do ensaio dá-se um abaixamento da pressão devendo ser compensada com a diminuição do caudal de saída da polpa pela torneira.

Descrição da metodologia empregue para refinar e beneficiar a lama da salina.

Numa primeira fase (estágio 1 do equipamento) adicionou-se à lama natural, referenciada por TQ, água da salina (densidade 1,25), numa proporção em peso de 1:9 (lama: água). Em agitação contínua a polpa obtida foi bombeada (Fig.6.7) para o estágio 2, passando previamente por um crivo com malha de abertura 500 μ m (Fig.6.3).



Fig.6.7 – Bomba usada para transferir a polpa para o reservatório 2 do equipamento.



Fig.6.8 - Pormenor do material retido no crivo com abertura de malha de 500 μ m.

No segundo estágio (2) do equipamento a polpa em agitação contínua foi bombeada com um caudal ajustável, através da torneira do circuito de retorno, para o tubo de separação (3) tendo-se obtido duas suspensões hipersalinas denominadas *underflow* e *overflow*, a primeira foi rejeitada e a segunda foi centrifugada para lhe ser retirada a água hipersalina (Fig. 6.10 e Fig. 6.11), obtendo-se assim uma lama hipersalina denominada Lama Com Sal (LCS) representada na Figura 6.12 pela letra A.

Posteriormente, foi adicionada água destilada à LCS, na proporção, em peso, de 1:9 (lama: água), estágio 1.

A polpa resultante foi agitada e bombeada para o estágio 2, posteriormente, bombeada com ajuste de caudal para o tubo (3) tendo-se obtido, novamente, dois produtos mas, neste segundo estágio, dessalinizados.

A suspensão dessalinizada resultante do *underflow* foi rejeitada e a suspensão resultante do *overflow* foi centrifugada e originou uma lama dessalinizada denominada Lama Sem Sal (LSS), representada na figura 6.12 pela letra B.



Fig.6.10 - Equipamento usado para a centrifugação das lamas.



Fig.6.11 - Pormenor da lama após centrifugação.

Na Figura 6.12 está representada a metodologia adoptada.

O estágio em água destilada da LCS durante o processo de refinação tem como principal objectivo a dessalinização da lama.

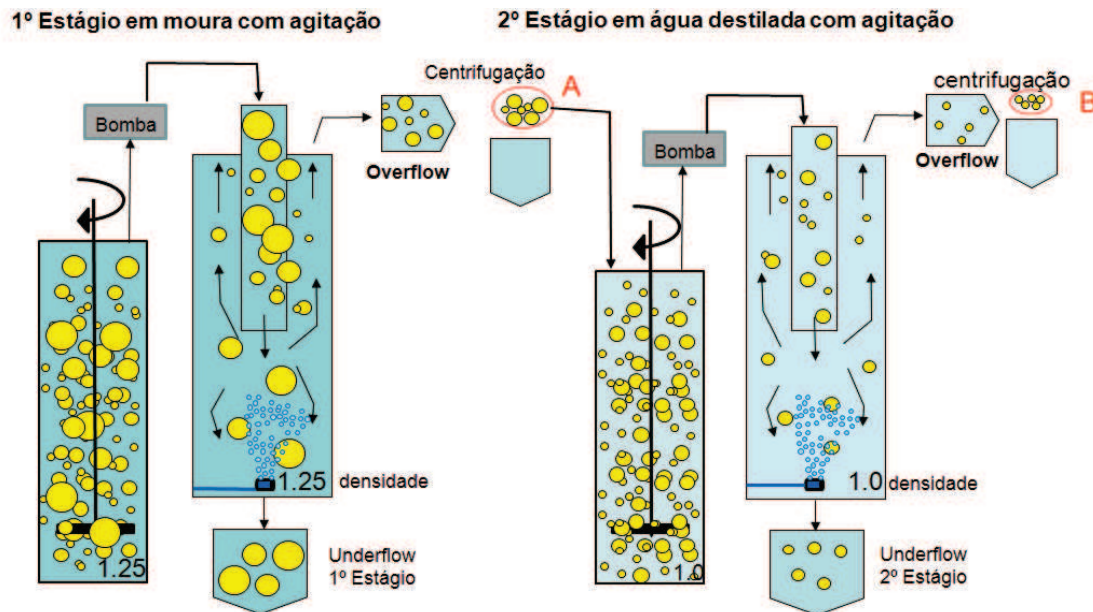


Fig.6.12 - Metodologia adoptada para refinar e dessalinizar a lama (in Gomes *et al.*, 2013d).

Segundo Leite (1996), a partículas que adquirem a mesma velocidade final dá-se o nome de equivalentes ou de igual equivalência.

A equivalência baseada na velocidade de queda (velocidade final) das partículas num meio coloca no mesmo lote partículas de maiores dimensões e menores densidades (matéria orgânica), conjuntamente com partículas de menores dimensões e maiores densidades (argila) que, saem pelo *overflow* junto com as espumas.

A matéria orgânica de menor densidade mas de maiores dimensões (algas) é arrastada nas espumas e na superfície dos minerais argilosos sendo constituída, fundamentalmente, por algas incorporadas no sedimento.

Na figura 6.13 é apresentado um pormenor da formação das espumas geradas pelas bolhas de ar durante a laboração do equipamento.

Na Figura 6.14 consta um pormenor do local de libertação das bolhas de ar.



Fig.6.13 - Pormenor das espumas na secção superior do tubo (local de saída do *overflow*) formadas durante o processamento das lamas pelo equipamento.



Fig.6.14 - Pormenor da libertação das bolhas de ar no equipamento.

A densidade da lama e da água foi controlada analiticamente e com auxílio de um densímetro/pesa-sais construído para o efeito (Fig.6.15).



Fig.6.15 - Medição da salinidade da água nas salinas de Santiago da Fonte.

6.3 Resultados

6.3.1 Relação entre a densidade e o calibre de duas partículas em regime laminar e turbulento

A relação de calibres de sedimentação ou de equivalência das partículas é dada pela expressão (Leite, 1996).

$$\frac{l_1}{l_2} = \left[\frac{d_2 - \theta}{d_1 - \theta} \right]^m$$

d_1 – densidade da partícula 1,

d_2 – densidade da partícula 2,

θ – densidade do fluido,

$m = \frac{1}{2}$ para regime laminar,

$m = 1$ para regime turbulento,

l_1 – Calibre da partícula 1,

l_2 – Calibre da partícula 2.

Na Tabela 6.1 é apresentado um exemplo da variação da razão do calibre de uma partícula de matéria orgânica, relativamente, a uma partícula de quartzo (e vice-versa), consoante o regime e a densidade do fluido.

Tabela 6.1 - Relação de calibres entre uma partícula de quartzo e uma de matéria orgânica.

Densidades						
Densidade da partícula quartzo (d_1)	2.7	10	10	10	10	Calibre
Densidade da partícula matéria orgânica (d_2)	1.3	290	56.66667	53.85165	23.80476	Calibre
		Turbulento	Turbulento	Laminar	Laminar	Regime
Θ		1.25	1	1.25	1	
Razão de calibres (quartzo/matéria orgânica)		0.03448	0.17647	0.18569	0.42008	
Razão de calibres (matéria orgânica/quartzo)		29	5.66666	5.38516	2.38047	
Densidade da água da salina (Θ)		1.25				
Densidade da água destilada (Θ)		1.0				

Verifica-se de acordo com a Tabela 6.1 que, no caso de um regime turbulento e fluido com densidade 1.25, obtém-se a razão de calibres mais elevada, neste caso 29, e uma partícula de 290 μ m.

Verifica-se ainda de acordo com a Tabela 6.1 que para o mesmo regime mas alterando o meio para densidade 1.0, a razão de calibres é 5.6 significativamente mais baixa e um calibre de uma partícula de matéria orgânica de 56.6, mostrando um abaixamento proporcional.

6.3.2 Velocidade ascendente e velocidades finais, em regimes de Stokes e de Newton, no equipamento.

Expressões usadas, de acordo com Leite (1996), nos cálculos das velocidades finais (V_f) adquiridas por uma partícula em sedimentação livre num fluido, utilizadas nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6).

- Para o regime de Stokes é usada a expressão:

$$V_f = \frac{1}{8} * g * \frac{(d - \theta)}{\mu * l^2}$$

- Para o regime de Newton é dada pela expressão:

$$V_f = \sqrt{\frac{10}{3} * g * \frac{(d - \theta)}{\theta * l}}$$

d – densidade da partícula

θ – densidade do meio

μ – viscosidade

g – aceleração da gravidade

l – diâmetro

Os Parâmetros usados encontram-se na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Parâmetros usados.

Analise com meio 1.25g/cm ³		
Viscosidade	0.01	P a 20°C
g	980.6	cm/s ²
densidade do meio	1.25	g/cm ³
densidade partícula Qtz	2.659	g/cm ³

Na Tabela 6.3 são apresentados os cálculos da velocidade ascendente no tubo ascendente.

Tabela 6.3 - Parâmetros e cálculos usados na determinação da velocidade ascendente.

TUBO FINO ASCENDENTE ONDE PASSA TODA A POLPA					q=v s	
Diâmetro do tubo ascendente					1.4	cm
Secção tubo ascendente					1.53938	cm ²
Caudal sal over	420	ml ou cm ³	30	s	14	cm ³ /s
Caudal sal under	750	ml ou cm ³	30	s	25	cm ³ /s
Caudal total					39	cm ³ /s
Velocidade no tubo ascendente					25.33487	cm/s
Quadrado da diferença em regime de Stokes					9.02E-21	
Quadrado da diferença em regime de Newton					3.64E-11	

Após a utilização do solver (ferramenta de optimização do Excel) determinou-se o calibre da partícula cujas velocidades (Stokes ou Newton) são idênticas à velocidade ascensional; este processo de optimização minimiza o quadrado da diferença entre a velocidade final e ascensional determinada no tubo. Considerando a função objecto a minimizar as células a amarelo (quadrado da diferença) na Tabela 6.3, seleccionando o valor mínimo e ficando a célula variável a amarelo e a azul, obtêm-se os resultados que constam na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Resultados das velocidades finais em regimes de Newton e Stokes e relação com os diâmetros máximos de transporte.

Tubo fino ascendente		Diâmetros máximo de transporte de partículas consoante o regime				
Vf Newton	25.33487 cm/s	0.1742	cm <-----	1742.0710	micron	R. Newton
Vf Stokes	25.33486 cm/s	0.0576	cm <-----	574.5054	micron	R. Stokes

Verifica-se que em regime de Newton (turbulento) no tubo fino são arrastadas partículas com diâmetro até 0.174cm e em regime de Stokes é possível arrastar partículas com diâmetro máximo até 0.0574cm.

Considera-se velocidade de corte, neste caso, como sendo a velocidade no interior do tubo de separação obtida com base no caudal do *overflow* (sentido ascensional).

Na Tabela 6.5 seguinte constam os cálculos da velocidade de corte no tubo de refinação.

Tabela 6.5 - Velocidade de corte no tubo de separação.

É no interior do tubo de separação que se refina e dessaliniza a lama					
Secção efectiva					
Diâmetro do tubo interno	2.7	cm	Secção int	5.7255	cm ²
Diâmetro do tubo externo	5.6	cm	Secção ext	24.6301	cm ²
			Secção efectiva	18.9045	cm ²
Velocidade de corte tubo de separação				0.7406	cm/s
Diferença quadrada em regime de Stokes				1.49E-18	
Diferença quadrada em regime de Newton				3.48E-20	

Para a densidade do meio de 1.25 procedeu-se da seguinte forma: após a utilização do solver considerando objecto as células a amarelo (quadrado da diferença) na Tabela 6.5, seleccionando o valor mínimo e ficando a célula variável a amarelo ou a azul (Tabela 6.6) conforme o regime, obtêm-se os resultados que constam na Tabela 6.6. Para a densidade 1.0 os cálculos efectuados seguiram o

mesmo procedimento e os resultados obtidos no tubo de separação constam também na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Resultados das velocidades finais em regimes de Newton e Stokes e relação com os diâmetros máximos de transporte.

Tubo de separação							
Velocidades finais			Diametros máximo de transporte de partículas consoante o regime				
Densidade 1.25							
Vf Newton	0.740563	cm/s	0.000149	cm <-----	1.4885	micron	R. Newton
Vf Stokes	0.740563	cm/s	0.009822	cm <-----	98.2236	micron	R. Stokes
Densidade 1.0							
Vf Newton	0.740563	cm/s	0.000101	cm <-----	1.011363	micron	R. Newton
Vf Stokes	0.740559	cm/s	0.009052	cm <-----	90.52049	micron	R. Stokes

Os cálculos indicam que uma partícula que adquira uma velocidade final igual à que consta na Tabela 6.6 no regime correspondente, mantém-se parada, se a velocidade final for maior cairá e sairá pelo *underflow*.

De acordo com as análises granulométricas constantes nas Figura 7.15 e na Figura 7.17 (LCS e LSS) do capítulo 7, que mostram 87.9% (LCS) e que 89.9% do material tem diâmetro inferior a 63µm e a Figura 6.16, verifica-se que estamos perante um regime misto de Stokes e de Newton.

Os calibres obtidos no produto final para uma velocidade ascensional de (0,74cm/s) entre 4 e 63micra (Fig.7.20, Capítulo 7) estão de acordo com o regime de Stokes e em desacordo com o regime Newton segundo o qual tenderiam a depositar-se no *underflow*.

Apesar do meio ser perturbado por uma corrente ascensional de bolhas de ar o regime de Newton que favoreceria calibres inferiores não prevalece. Parece que as bolhas de ar e espumas contribuem para transportar partículas de minerais argilosos e matéria orgânica através da flutuação natural mas não interferindo no regime.

De acordo com Leite (1996) e, considerando o gráfico que consta na Figura 9.16, verifica-se que desde os calibres inferiores até ao cruzamento das rectas de Stokes e de Newton que constam no gráfico, o regime de Stokes prevalece e, após o referido cruzamento, toda a separação entra no regime de Newton.

Na Figura 6.16 encontra-se o gráfico relativo à velocidade final versus diâmetro de partícula, nos regimes de Stokes e de Newton e para as densidades do meio (1.25 e 1.0). Ainda de acordo com o referido gráfico (Fig. 6.16) mostra-se que para o mesmo regime e densidades 1.25 e 1.0 as rectas projectadas parecem quase sobrepostas mostrando uma ligeiríssima variação.

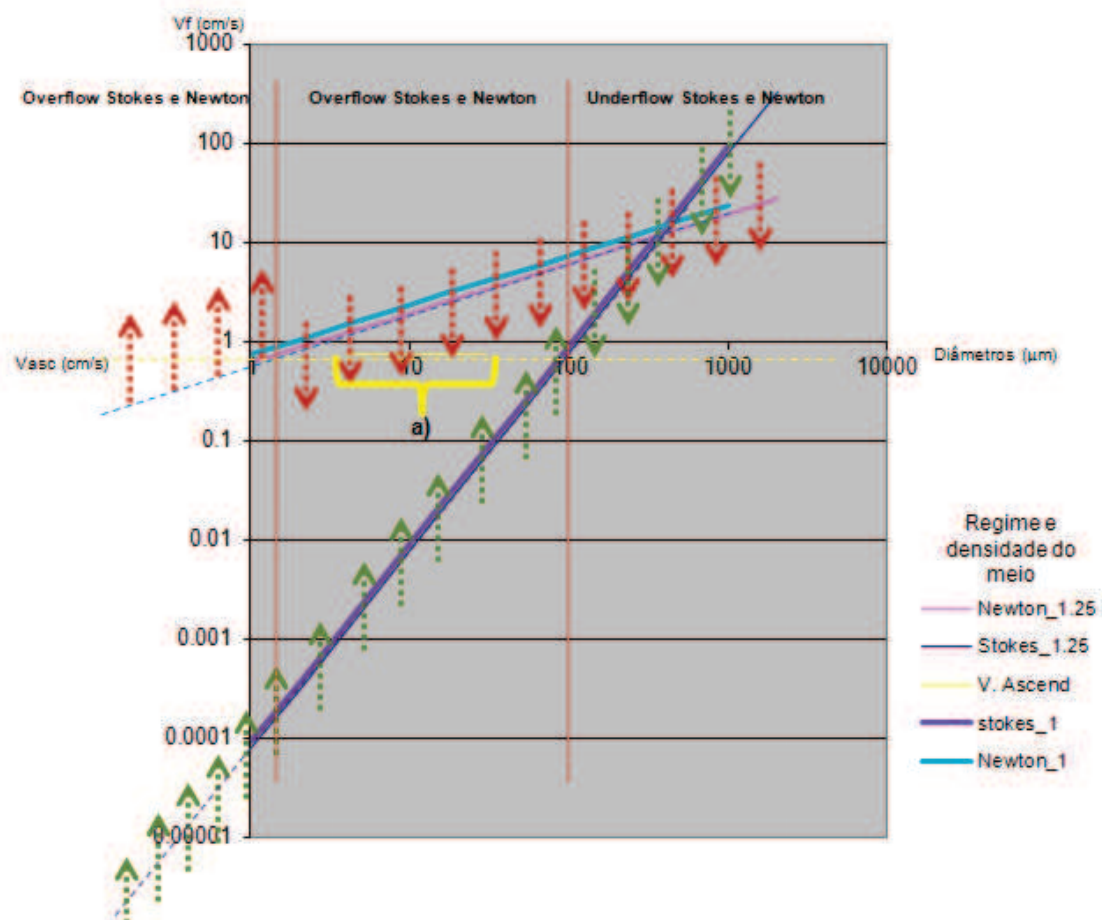


Fig.6.16 – Gráfico relativo à velocidade final *versus* diâmetro de partícula. As setas de cor verde (regime de Stokes) e a vermelho (regime de Newton) indicam o sentido das partículas no interior do tubo de separação. A chave de cor amarela a) indica o intervalo granulométrico entre 4 e 63 μ m que consta na Fig. 7.21 (capítulo 7) relativa à análise da distribuição dimensional do grão de diâmetro inferior 63 μ m à LSS (*overflow*).

De acordo com a metodologia representada na Figura 6.12 criou-se um boletim de procedimento que se encontra no anexo.

Seguidamente é apresentado um boletim de procedimento com alguns parâmetros médios obtidos ao longo de mais de 10 ensaios (Tabela 6.7).

Tabela 6.7 - Boletim de procedimento, adaptado.

Local (origem)		Temperatura do meio (°C)	
Referência da Amostra	Exemplo	Data de colheita	
Data do início do ensaio		Data do final do ensaio	
Razão	1:9		
Quantidades Iniciais			
Qtd de lama tal e qual (kg)	2Kg	Qtd de água inicial em (kg) e (l)	18Kg ou 14,17l
Pressupostos			
Tempo em mouro (dias)	8 dias	Tempo de agitação (horas)	4h
Densidades iniciais			
Densidade da água	1.27	Densidade da polpa após passar pelo crivo 500mm	1,35
LAMA resultados obtidos			
Qtd de lama >500mm (kg)	0.280kg	Observações parciais:	
Qtd de Lama <u>Under</u> (kg)	0.590kg	Qtd de Lama <u>Over</u> (kg)	1.725kg
seco	0,460kg		

Água			
Qtd de Água <u>Under</u> (l)	2,2l	Qtd de Água <u>Over</u>	9,2l
Caudais			
Tempo de colheita (seg.)	15s		
Caudal Under parcial	290ml	Caudal Over Parcial	240ml
Caudal Under Final	300ml	Caudal Over Final	200ml
Dessalinização			
Razão LCS:Água, (Kg)	1:9	Qtd de água doce em (kg) e (l)	15,5l
Qtd de Lama <u>Under</u> húmida(kg)	0,227kg	Qtd de Lama <u>Over</u> (kg) húmida	1,160kg
Seca	0,143kg	Seca	0,730kg
Total de Rejeitados			
Qtd de Água salina Rejeitada (l)	11,4l	Qtd de Lama Rejeitada (kg)	0,883kg
Qtd de Água doce Rejeitada (l)	15,8l		

De acordo com a Tabela 6.7, verifica-se que:

De 2kg de lama TQ, após refinação, e decantação e centrifugação, obtém-se cerca de 1,725kg de LCS contendo cerca de 12% de água. Após refinação, dessalinização, e decantação e centrifugação, obtém-se cerca de 1,160kg de LSS contendo cerca de 37% de água, correspondendo a 0,730kg de LSS seca. Após processamento de 2kg de lama (em termos aproximados), de acordo com a metodologia adoptada, obtém-se cerca de 36,5% LSS seca.

A quantidade de água total rejeitada, que pode ser reutilizada, é cerca de 27,2l (11,4l de água salina e 15,8l de água doce), correspondendo a 91,7% da água total adicionada para executar o processo.

De acordo com Leite (1996), o processo de classificação por equivalência é imperfeito quando comparado com a crivagem, pelo facto de a velocidade não depender apenas do calibre mas também de outras propriedades do grão, em particular, da densidade e da forma. Devem ainda, ser consideradas as propriedades do fluido, tais como: densidade, viscosidade, movimento do próprio fluido e, no equipamento desenvolvido, as perturbações do caudal causadas pelo operador durante o processamento.

As perturbações no caudal acontecem quando se verifica um abaixamento ou uma subida do nível de polpa no reservatório 2 da Figura 6.4. Infelizmente, devido a inexistência de sondas de nível, bomba de caudal variável e quadro electrónico, o caudal é estabilizado manualmente. A resposta à correcção nem sempre é imediata e sem interferência no processo, provocando a correcção perturbações no caudal.

De facto, quando o equipamento dimensionado funcione em modo contínuo (realimentação) a rentabilidade do processamento aumenta, pelo facto de se aumentar a circulação redundante de partículas com propriedades favoráveis para a saída pelo *overflow* mas que saem pelo *underflow*.

Com a adopção desta metodologia aumenta a probabilidade das partículas, quando injectadas novamente na coluna, serem capturadas pelo fluxo ascensional e transportadas de modo ascendente saindo pelo *overflow*.

6.4 Avaliação

O método desenvolvido para refinar e beneficiar (dessalinizar) as lamas do fundo dos cristalizadores permitiu rejeitar, eficientemente, os calibres intermédios referentes às partículas de areia e silte e concentrar as partículas argilosas de

menores dimensões conjuntamente com as partículas de matéria orgânica de menor densidade mas de maiores dimensões no denominado *overflow*.

De acordo com os resultados obtidos através das análises granulométricas realizadas nas lamas (TQ, LCS e LSS) apresentados no capítulo 7 (estudo textural ou granulométrico) verifica-se que o equipamento concentra uma maior percentagem de partículas finas.

Numa fase avançada da avaliação do equipamento foi colocado, excepcionalmente, apenas para despiste, um crivo com malha de abertura 180µm, no qual passava, continuamente, a polpa resultante do *overflow* (LSS). Verificou-se que não houve retenção de material.

O procedimento adoptado para a refinação/beneficiação das lamas das salinas, sumariamente representado no fluxograma (Fig.6.17) permitiu obter duas suspensões provenientes do *overflow*, LCS e LSS, que, após decantadas e/ou centrifugadas, puderam ser utilizadas em ensaios para avaliação do potencial para uso terapêutico e cosmético.

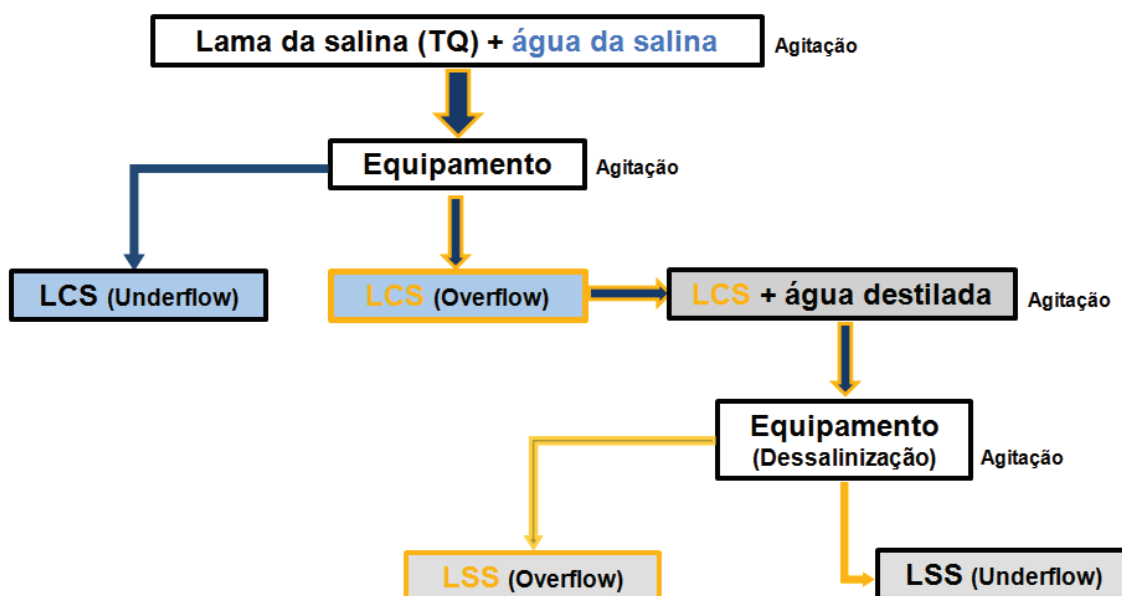


Fig.6.17 – Fluxograma mostrando a metodologia adoptada na refinação/beneficiação da lama das salinas de Santiago da Fonte.

Capítulo 7

Estudo textural ou granulométrico

7.1 Materiais e métodos

Os trabalhos (exploratórios) tiveram início nas salinas da Troncalhada, tendo como objectivo a recolha de uma amostra por cada um dos tanques que compõem a sequência salícola. A lama natural (Tal e Qual) recolhida nos cristalizadores, antes da safra (com referência 1-0) e após a safra (com referência 1-1) foi crivada. De cada lama resultaram 6 lotes granulométricos, pelo que no total resultaram 12 lotes e, posteriormente, tendo em vista um conhecimento mais detalhado da composição mineralógica e química das granulometrias mais finas, seleccionaram-se os lotes seguintes: material amostrado no cristalizador antes da safra que ficou retido no peneiro com abertura de malha 63 μ m [(1-0) R/63]; material amostrado no cristalizador antes da safra que passou no peneiro com abertura de malha 63 μ m [(1-0) P/63]; material amostrado no cristalizador após a safra que ficou retido no peneiro com abertura de malha 63 μ m [(1-1) R/63]; e material amostrado no cristalizador após a safra que passou no peneiro com abertura de malha 63 μ m [(1-1) P/63]. Foi nestes lotes que foram realizadas as análises mineralógicas por DRX (Fig.7.1).

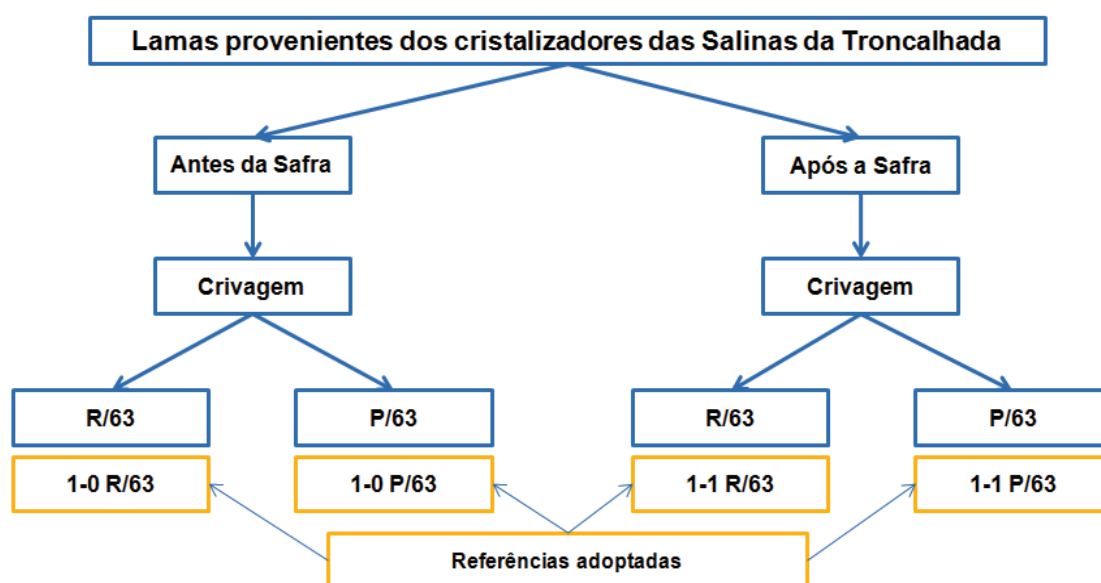


Fig.7.1 – Fluxograma mostrando a metodologia e referências adoptadas no estudo textural das amostras de lama das salinas da Troncalhada.

A lama Tal e Qual (TQ) usada para refinação e beneficiação proveio das salinas de Santiago da Fonte e, após manipulação, dela resultaram dois tipos de lama: lama com sal (LCS) e lama sem sal (LSS) (Fig.7.2).

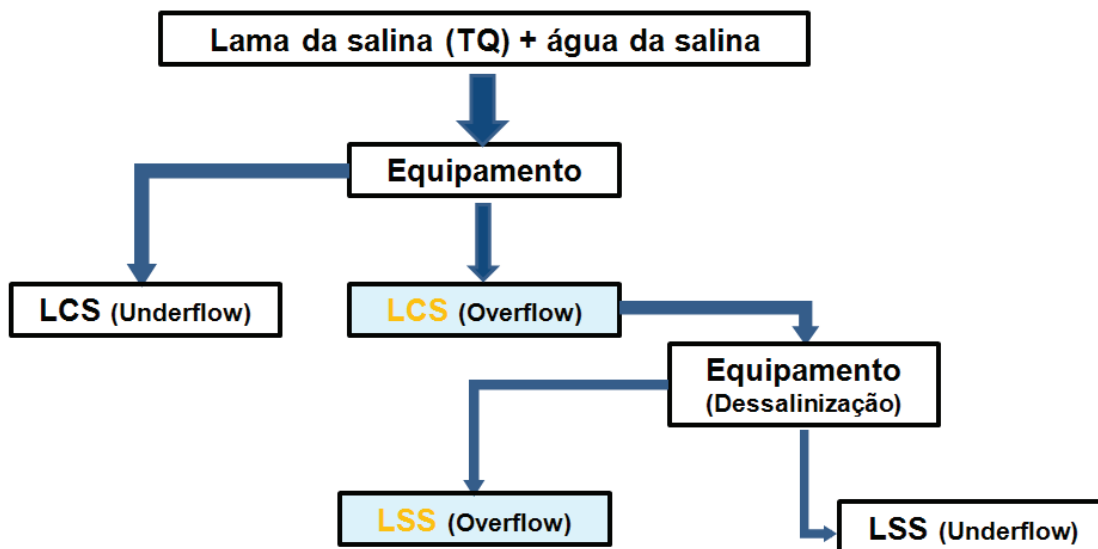


Fig.7.2 – Fluxograma mostrando a metodologia adoptada na refinação da lama.

A determinação da distribuição granulométrica da lama natural, sem manipulação, referenciada por Tal e Qual (TQ), foi efectuada por via húmida usando crivos ou peneiros da marca Retsch com as seguintes aberturas de malha: 1000µm; 500µm; 250µm; 125µm e 63µm (Fig.7.3 e Fig. 7.4)).

A determinação da distribuição granulométrica da lama com sal, após manipulação, referenciada por Lama com Sal (LCS), foi efectuada por via húmida usando crivos da marca Retsch com as seguintes aberturas de malha: 500µm; 250µm; 125µm e 63µm.

A determinação da distribuição granulométrica da lama dessalinizada (LSS), após passar pelo equipamento duas vezes, foi determinada usando crivos da marca Retsch com as seguintes aberturas de malha: 500µm; 250µm; 125µm e 63µm.



Fig.7.3 - Serie de peneiros da marca Retsch com aberturas de malha: 1000 μ m, 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m e 63 μ m.

Fig.7.4 - Pormenor do crivo com abertura de malha 1000 μ m.



A distribuição granulométrica da fracção inferior a 63 μ m foi determinada usando um granulómetro (Fig.7.5) baseado na difracção de raios X, da marca Micromeritics, Sedigraph modelo 5100 (Fig.7.6).



Fig.7.5 – Equipamento granulómetro.



Fig.7.6 – Pormenor do equipamento granulómetro.

Na preparação prévia do material a crivar (Fig.7.7) ensaiou-se a melhor razão lama/água destilada (em massa). Concluiu-se que a razão 1:9 é a melhor.

Ensauiou-se num agitador de marca Heidolph Retsch o tempo e velocidade de rotação mais convenientes para ser feita a crivagem húmida. Concluiu-se que o tempo de agitação óptimo é 120 minutos e que a velocidade ideal é 5 (Fig.7.8).



Fig.7.7 – Bacia com amostras de lama dispersa em água destilada.



Fig.7.8 – Agitador agitando a polpa, mistura de lama/água destilada.

Verificou-se, durante a agitação da dispersão, que o material ainda apresentava alguns agregados de partículas, pelo que para se ultrapassar tal situação foi construída uma hélice com as pontas das lâminas planas, permitindo, desta forma, agitar a polpa e concentrar o impacto nos agregados existentes.

7.2 Metodologia utilizada

Na separação das diferentes classes granulométricas da lama com sal (LCS) e da lama sem sal (LSS) foi adoptada a série de crivos seguinte:

Lama TQ Lama LCS e LSS

1000µm	
500µm	500µm
250µm	250µm
125µm	125µm
63µm	63µm

A massa inicial de cada toma de amostra foi inferior a 200 gramas e a razão lama/água destilada, em massa, foi 1:9.

O tempo de espera para a passagem pelo peneiro 63 µm pode atingir 12 horas. Antes de cada passagem no peneiro sifona-se a água e utiliza-se a mesma durante a passagem (Fig.7.9).



Fig.7.9 – Dois copos com diferentes capacidades contendo lamas com granulometria inferior a $63\mu\text{m}$; o de maior capacidade comporta lama Tal e Qual (TQ) e o de menor capacidade contém lama LCS.

O ensaio foi realizado peneiro a peneiro adicionando a água sifonada para ajudar a passagem do material pelo respectivo peneiro.

Nas Figuras 7.10 e 7.11 são apresentadas as metodologias adoptadas para a realização de análises granulométricas, por via húmida, na lama antes e após manipulação.

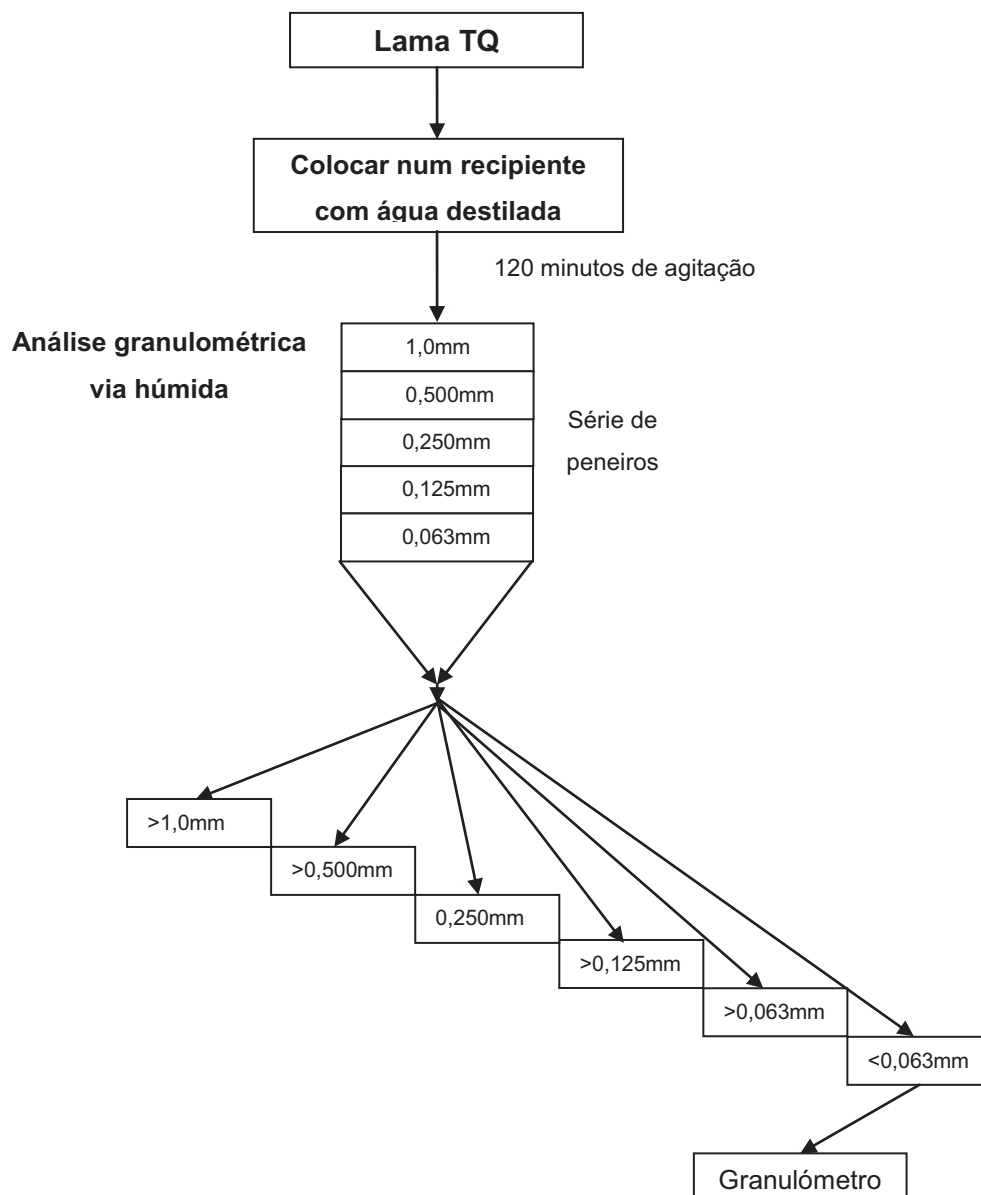


Fig. 7.10 - Esquema adoptado para a realização da análise granulométrica por via húmida na lama com referência TQ.

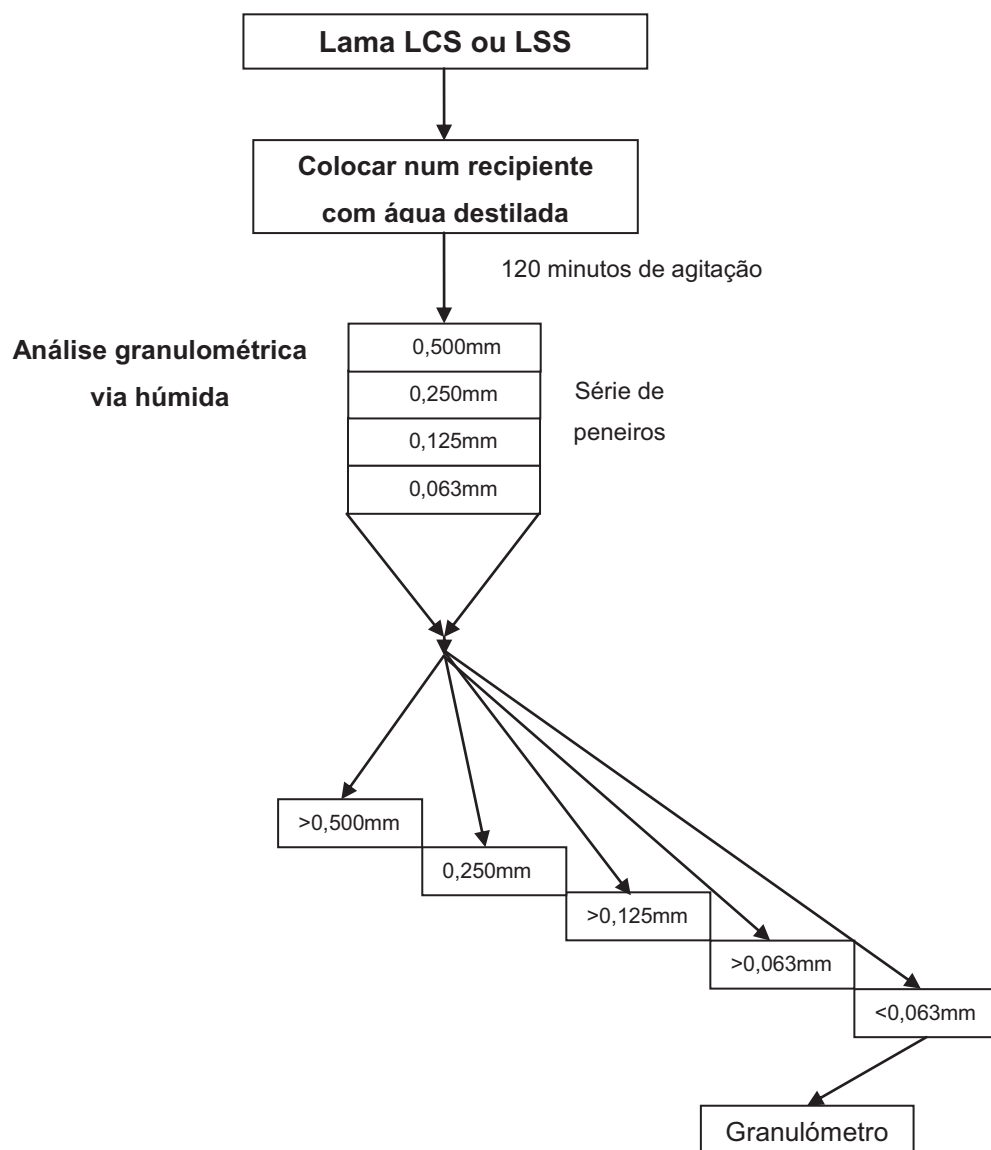


Fig.7.11 - Esquema adoptado para a realização das análises granulométricas por via húmida nas lamas com referência LCS e LSS.

7.3 Resultados

Lama Tal e Qual (TQ)

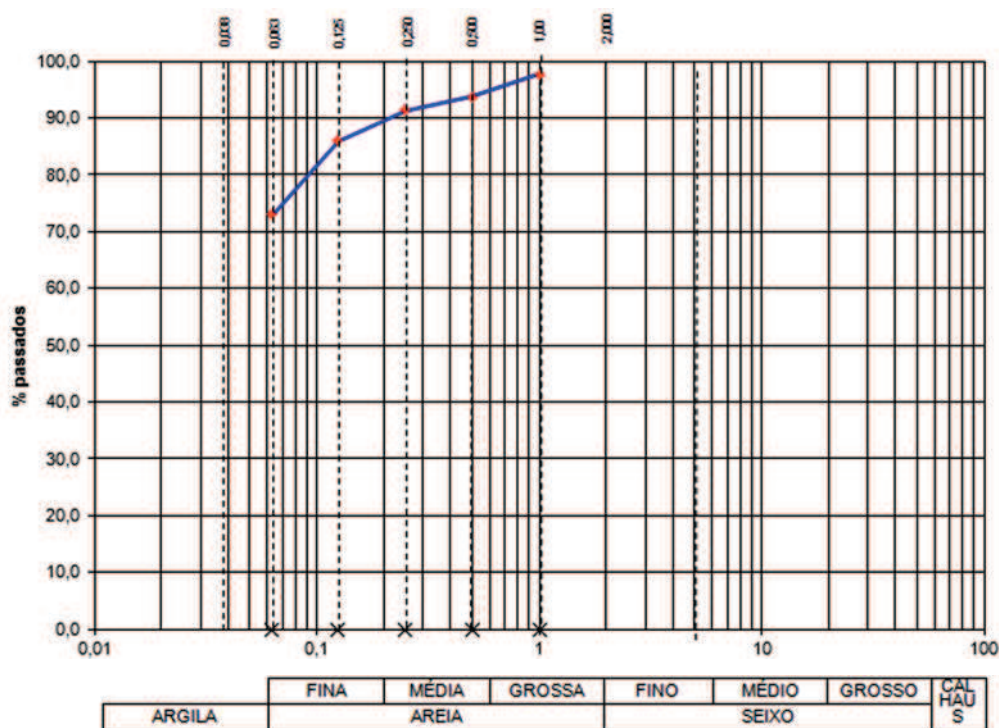
Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica efectuada na lama Tal e Qual (TQ) constam nas Figuras 7.12 e 7.13.

Massa total da amostra (gr) 133

Peneiros			Massa Retida (g)	Retida (%)	Acumulado	
Pol	nº	mm			Passado (%)	Retido (%)
				0,0	100,0	0,0
	18	1,00	3,20	2,4	97,6	2,4
	35	0,500	5,20	3,9	93,7	6,3
	60	0,250	3,10	2,3	91,4	8,6
	120	0,125	7,20	5,4	86,0	14,0
	230	0,063	17,40	13,0	72,9	27,1
	<0.063		97,30	72,9		100,0
Total			133,40	100,0	-	-

Fig.7.12 – Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama TQ.



Observações: Amostra TQ

Fig.7.13 – Curva granulométrica da lama TQ.

Distribuição Dimensional do Grão < 63 μ m

A análise da distribuição dimensional do grão correspondente à fracção de grão de diâmetro inferior a 63 μ m da lama TQ proporcionou os resultados seguintes (Fig.7.14 e Fig.7.15):

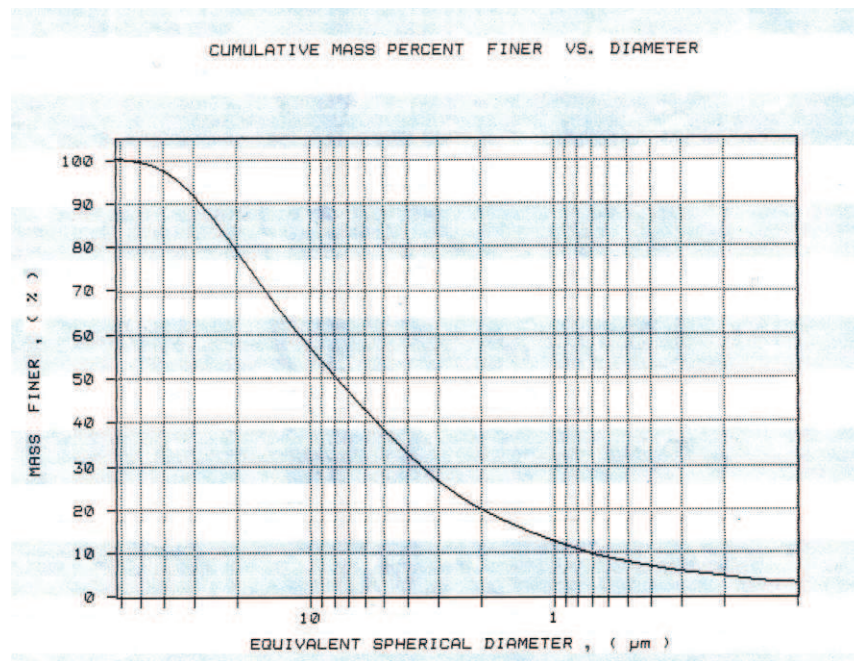


Fig.7.14 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama TQ < 63 μ m.

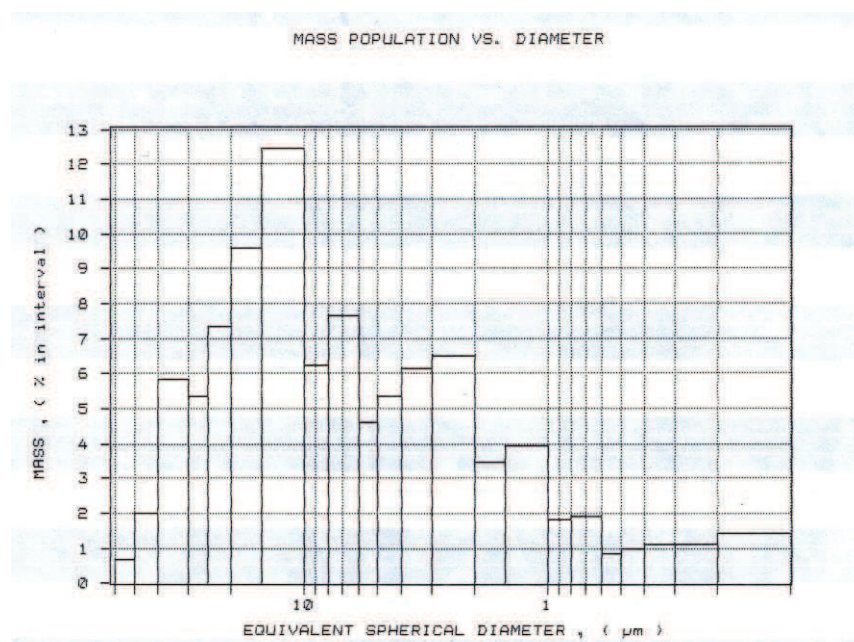


Fig.7.15 – Histograma de distribuição dimensional do grão da lama TQ < 63 μ m.

Os gráficos apresentados nas Figuras 7.14 e 7.15 mostram que o diâmetro médio do grão da lama é $7,87\mu\text{m}$ e que o diâmetro médio equivalente da classe granulométrica dominante é $11\mu\text{m}$.

Lama com sal (LCS) (overflow)

Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica efectuada ao overflow da lama com sal (LCS) constam nas Figuras 7.16 e 7.17.

Massa total da amostra (gr) 305

Peneiros			Massa Retida (g)	Retida (%)	Acumulado	
Pol	nº	mm			Passado (%)	Retido (%)
					100.0	0.0
			0.0	0.0	100.0	0.0
	35	0.500	0.0	0.0	100.0	0.0
	60	0.250	3.1	1.0	99.0	1.0
	120	0.125	6.1	2.0	97.0	3.0
	230	0.063	27.6	9.0	87.9	12.1
	<0.063		268.4	87.9		100.0
Total			305.2	100.0	-	-

Fig.7.16 – Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LCS).

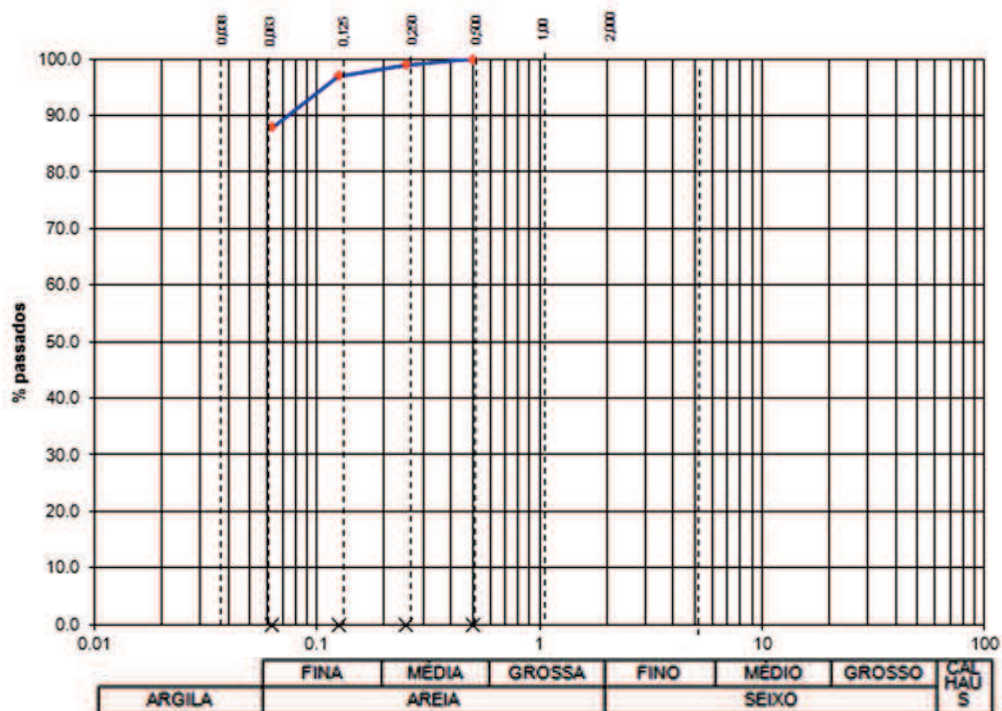


Fig.7.17 – Curva granulométrica da lama LCS.

Lama Sem Sal (LSS) (overflow)

Análise granulométrica

A análise granulométrica do *overflow* da Lama Sem Sal (LSS) proporcionou os resultados seguintes (Figuras 7.18 e 7.19):

Massa total da amostra (gr)

79

Peneiros			Massa Retida (g)	Retida (%)	Acumulado	
Pol	nº	mm			Passado (%)	Retido (%)
					100,0	0,0
			0,0	0,0	100,0	0,0
	35	0,500	0,0	0,0	100,0	0,0
	60	0,250	0,2	0,3	99,7	0,3
	120	0,125	1,7	2,1	97,6	2,4
	230	0,063	6,1	7,7	89,9	10,1
<0.063			71,2	89,9		100,0
Total			79,2	100,0	-	-

Fig.7.18 – Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LSS).

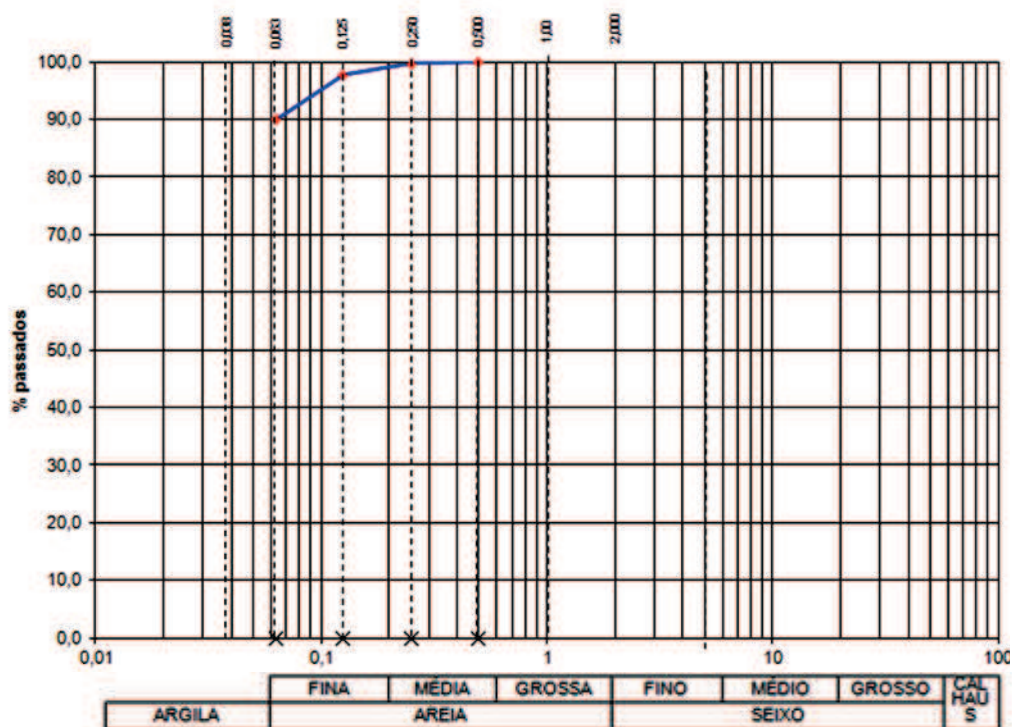


Fig.7.19 - Curva granulométrica da lama LSS (overflow).

Distribuição Dimensional do Grão da Lama LSS < 63µm (overflow)

A análise da distribuição dimensional do grão correspondente à fracção de grão de diâmetro inferior a $63\mu\text{m}$ da lama LSS (*overflow*) proporcionou os resultados seguintes (Fig.7.20 e Fig.7.21):

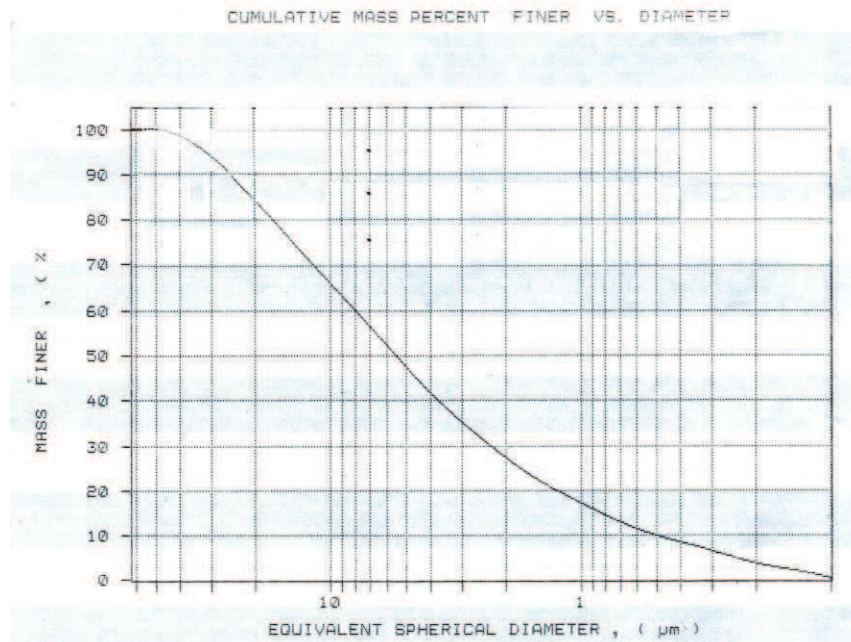


Fig.7.20 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama LSS < 63µm.

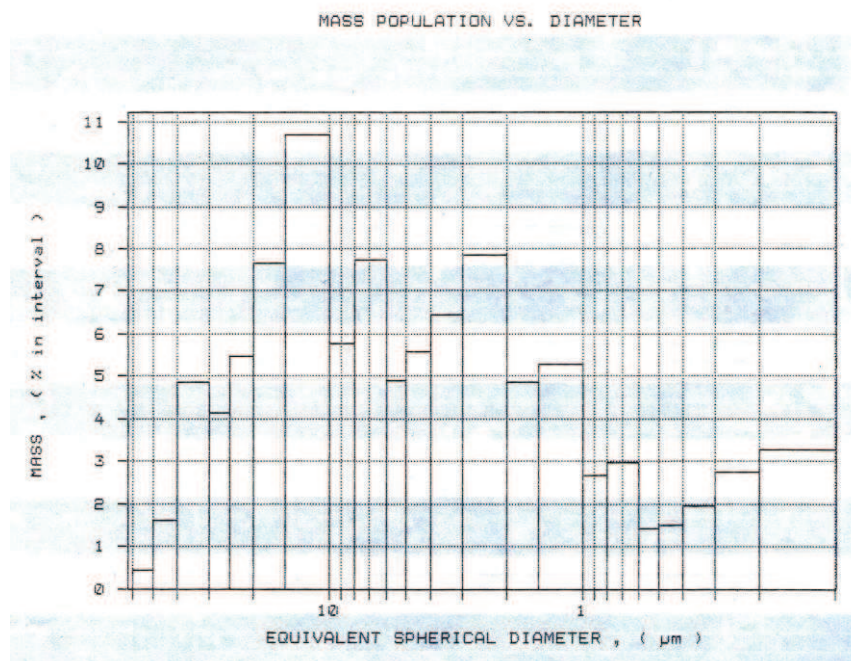


Fig.7.21 – Histograma de distribuição dimensional do grão da lama LSS < 63µm.

Os gráficos apresentados nas Figuras 7.20 e 7.21 mostram que o diâmetro médio do grão da Lama LSS é 5,53 μ m e que o diâmetro esférico equivalente médio da classe granulométrica dominante é 11 μ m.

Lama LSS (*underflow*)

Análise granulométrica

A análise granulométrica da fracção de grão inferior a 63 μ m da lama LSS (*underflow*) proporcionou os resultados seguintes (Fig.7.22 e Fig.7.23):

Massa total da amostra (gr) 50

Peneiros			Massa Retida (g)	Retida (%)	Acumulado	
Pol	nº	mm			Passado (%)	Retido (%)
					100,0	0,0
			0,0	0,0	100,0	0,0
	35	0,500	0,1	0,1	99,9	0,1
	60	0,250	0,7	1,4	98,5	1,5
	120	0,125	1,5	3,1	95,4	4,6
	230	0,063	3,7	7,5	87,9	12,1
	<0.063		43,8	87,9		100,0
Total			49,9	100,0	-	-

Fig.7.22 – Tabela com os resultados da análise granulométrica da lama com sal (LCS) <63.

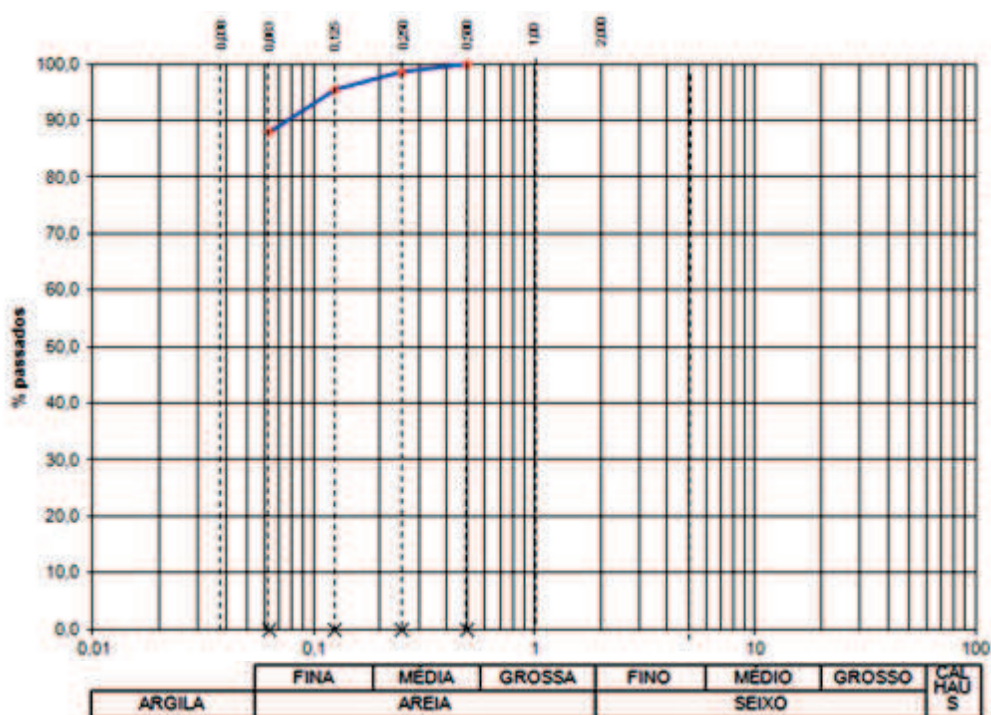


Fig.7.23 - Curva granulométrica da lama LSS (*underflow*).

Distribuição Dimensional do Grão da Lama LSS <63 μ m (*underflow*)

A análise da distribuição dimensional do grão correspondente à fracção de grão de diâmetro inferior a 63 μ m ou 0,063mm da lama LSS (*underflow*) proporcionou os resultados seguintes (Fig.7.24 e 7.25).

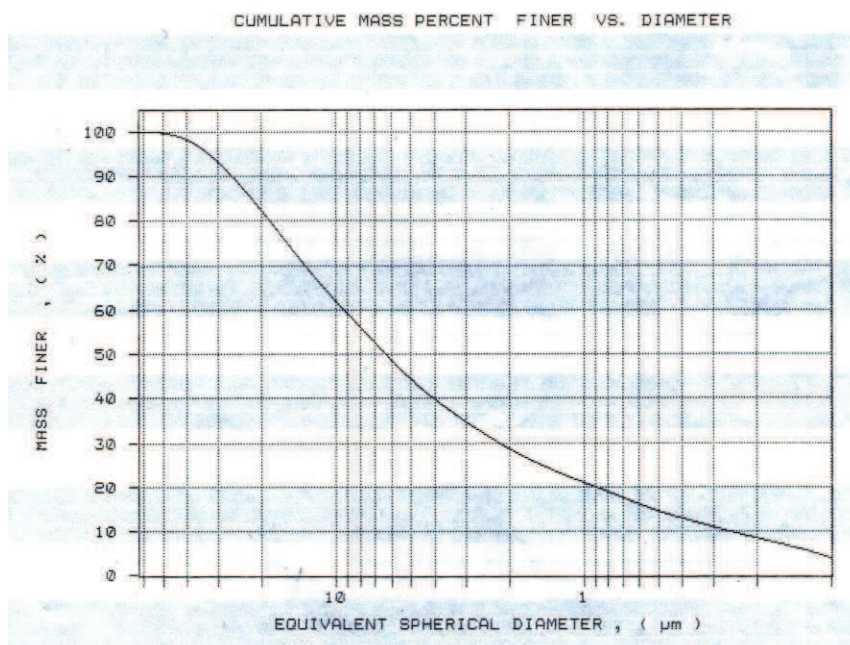


Fig.7.24 - Curva de distribuição dimensional do grão da lama LSS (*underflow*) < 63 μ m.

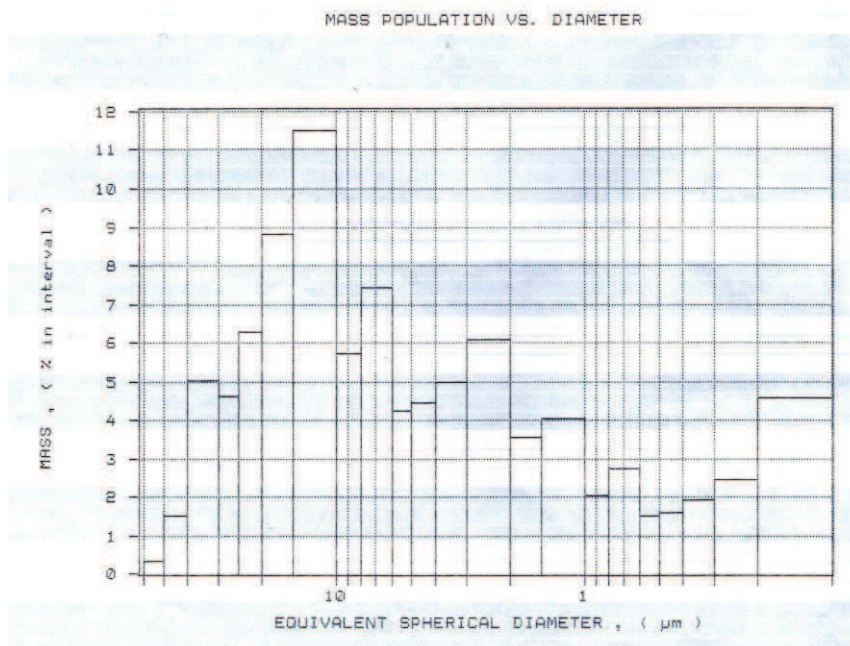


Fig.7.25 – Histograma de distribuição dimensional do grão da lama LSS (*underflow*) < 63 μ m.

Os gráficos representados nas Figuras 7.24 e 7.25 mostram que o diâmetro médio do grão é $6,36\mu\text{m}$ e que o diâmetro esférico equivalente médio da classe granulométrica dominante é $11\mu\text{m}$.

7.4 Avaliação

A análise granulométrica realizada na lama TQ mostra que cerca de 72,9% das partículas possuem grão inferior a $63\mu\text{m}$ e que cerca de 32% das partículas possuem grão inferior a $4\mu\text{m}$.

Por sua vez, a análise da distribuição do tamanho de grão na lama LSS mostra que ela é muito fina, 89,9% das partículas possuem grão inferior a $63\mu\text{m}$ e 41% das partículas possuem grão inferior a $4\mu\text{m}$.

O estudo comparativo entre as análises granulométricas LCS e LSS mostram que as LSS concentram maior percentagem de partículas finas.

O estudo comparativo entre as análises granulométricas de LSS (*underflow*) e de LSS (*overflow*) mostra que ambas as lamas concentram uma percentagem similar de partículas finas. O processo de refinação, descrito no capítulo 6, nesta fase, teve como principal objectivo a dessalinização da lama.

Capítulo 8

Análise mineralógica das lamas e do sal

8.1 Introdução

A Difractometria de Raios X (DRX) é uma técnica analítica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à identificação e quantificação dos minerais presentes nos materiais geológicos, sendo, para além disso, rápida, versátil e não destrutível (Gomes, 1988). Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difracção específico, a partir do qual pode ser identificada mesmo em misturas complexas (Gomes, 1988), desde que a amostra a analisar tenha representatividade e que os procedimentos a utilizar na sua preparação sejam executados com o máximo rigor e sistematização, (Silva, 2003).

8.2 Materiais e métodos

A mineralogia dos materiais estudados (lamas e sais) foi determinada por Difraccção de Raios X (DRX) no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro tendo sido usado um equipamento da marca Philips X' Pert PW3040/60 e o software X' Pert 2.0 (Fig.8.1 e Fig.8.2). Das lamas foram preparadas amostras em pó ou agregados não orientados (ANO) e amostras orientadas ou agregados orientados (AO) para mais fácil identificação dos minerais argilosos presentes.

As amostras de agregados orientados foram tratadas com glicerol e, posteriormente, submetidas a tratamentos térmicos a 300°C e a 500°C. A identificação e semi-quantificação dos diferentes minerais presentes teve em conta os critérios “standard” recomendados.

A análise mineral, em amostras de pó não orientado, foi efectuada num difractómetro Philips X'Pert PRO MPD com recurso à técnica de difracção de raios-X, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV e 30 mA. A intensidade foi determinada por contagens, com uma velocidade de varrimento 0.02 θ /s no intervalo $2\theta = 4 - 60$.

Relativamente aos agregados orientados (AO) o varrimento foi feito no intervalo $2\theta = 4 - 20$.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os ficheiros de referência da International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction Files (ICDD PDF) e com fichas constantes em publicações especializadas.



Fig.8.1 - Equipamento DRX.

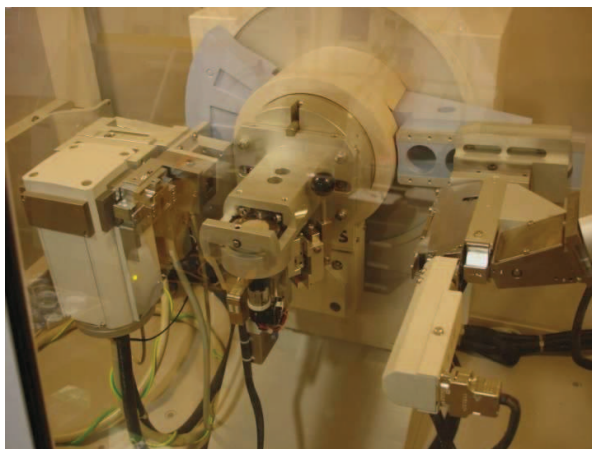


Fig.8.2 - Pormenor do equipamento de DRX.

As Figuras 8.3, 8.4 e 8.5 mostram alguns dos trabalhos preparatórios tendo em vista a obtenção de material para análise por Difractometria de Raios X (DRX).

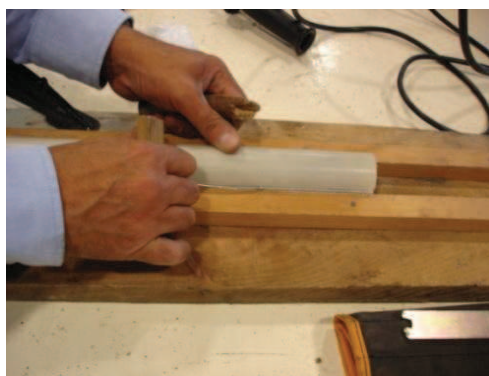


Fig.8.3 - Separação da amostra utilizando um garrote.

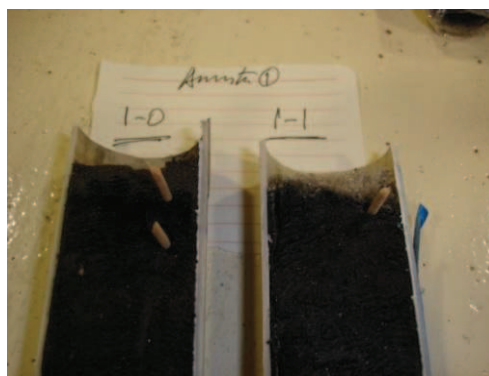


Fig.8.4 - Amostra separada.



Fig. 8.5 - Amostras acondicionadas após a realização de ensaios.

8.3 Resultados

A análise por DRX realizada na amostra de lama TQ, isto é, Lama Com Sal e em pó, permitiu a identificação dos minerais seguintes: quartzo, moscovite, feldspato Na-Ca, feldspato K, calcite, halite, caulinite, ilite e esmectite (Figura 8.6).

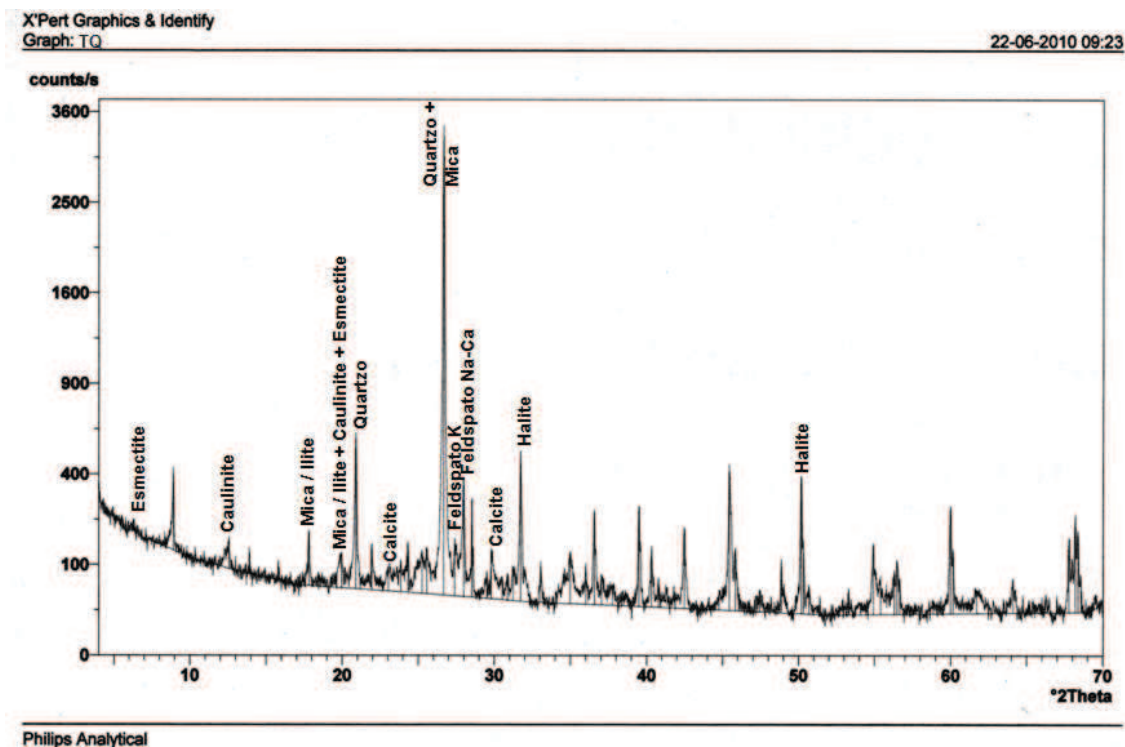
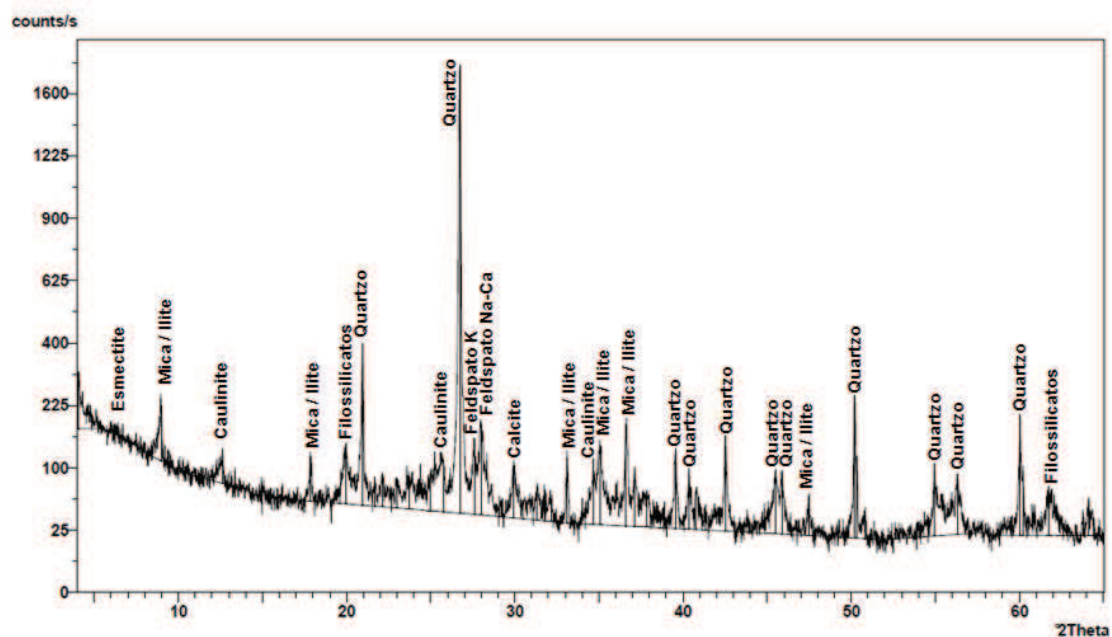


Fig.8.6 - Difractograma da Lama Tal e Qual (Lama com sal).

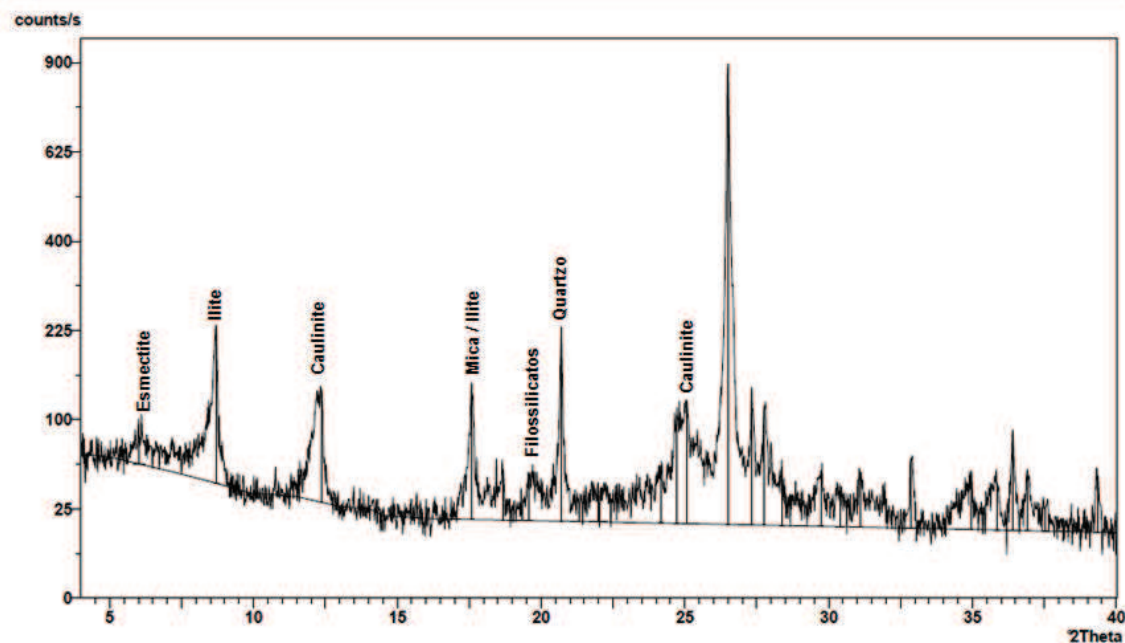
Por sua vez, a análise por DRX realizada na amostra de lama LSS, isto é, Lama Sem Sal, permitiu identificar os minerais argilosos caulinite, ilite, esmectite e interestratificados ilite/esmectite e os minerais não argilosos quartzo, moscovite, feldspato Na-Ca e feldspato K (Fig.8.7).



Philips Analytical

Fig.8.7 - Difractograma da Lama (LSS).

Comparativamente com a amostra TQ, a elevada concentração de minerais argilosos na amostra LSS permitiu uma melhor discriminação e a identificação dos minerais argilosos através do uso de agregados orientados (Figura 8.8). Para a identificação o agregado orientado (AO) foi submetido aos tratamentos “standard” seguintes: saturação com glicerol e tratamentos térmicos a 300°C e 500°C.



Philips Analytical

Fig.8.8 – Difractograma de agregado orientado da Lama Sem Sal (LSS).

8.4 Cristais de epsomite

8.4.1 Descrição

Um mês após a decantação da lama (LCS) formaram-se diversos cristais (Fig. 8.9 e Fig.8.10). Os de maior dimensão foram analisados morfolologicamente numa lupa de marca Nikon, modelo SMZ800, com câmara fotográfica acoplada (Figuras 8.11, 8.12, 8.13, 8.14, 8.15 e 8.16), e estruturalmente, sob a forma de pó, por DRX, tendo sido usado para o efeito um equipamento da marca Philips X' Pert PW3040/60 e o software X' Pert 2.0.



Fig.8.9- Cristais na lama com sal (LCS).



Fig.8.10 - Cristal de epsomite.



Fig.8.11 - Lupa marca Nikon, modelo SMZ800 com câmara fotográfica acoplada a um computador portátil.

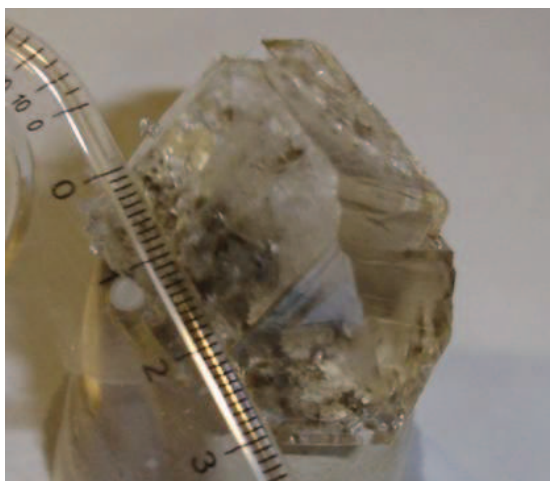


Fig.8.12 - Cristal de sal.

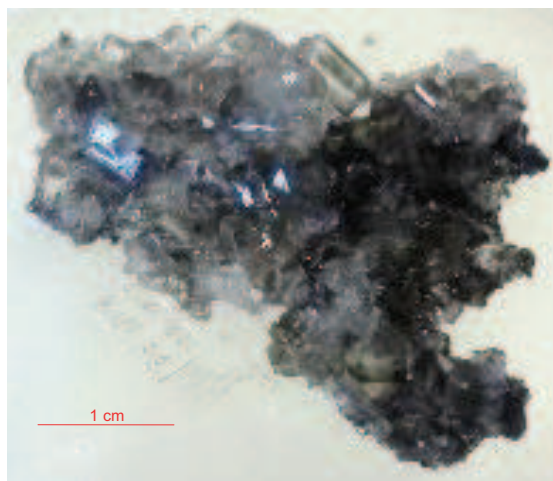


Fig.8.13 – Agregado de cristais de sal.

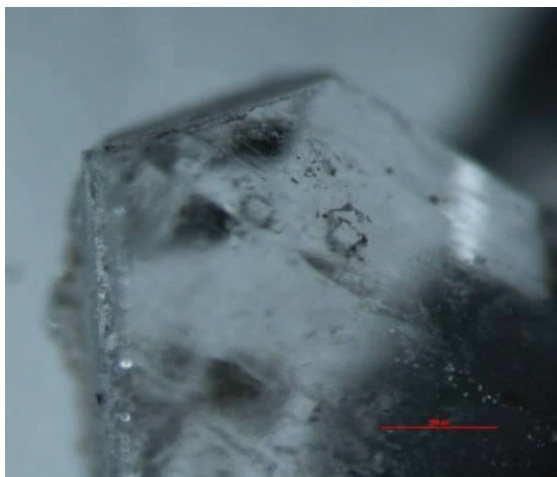


Fig.8.14 - Cristal de sal observado à lupa com ampliação de 22X.

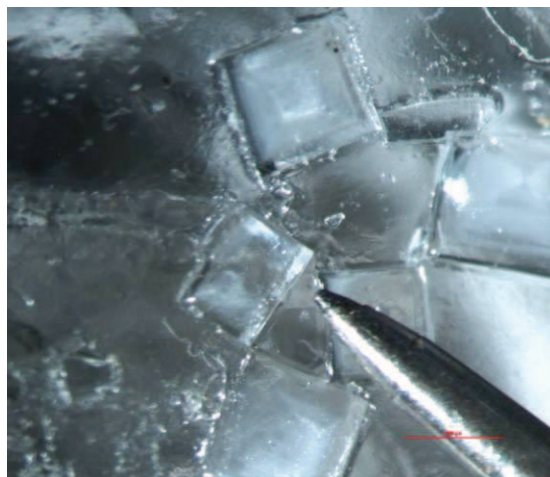


Fig.8.15 - Cristal de sal observado à lupa com ampliação de 22X.

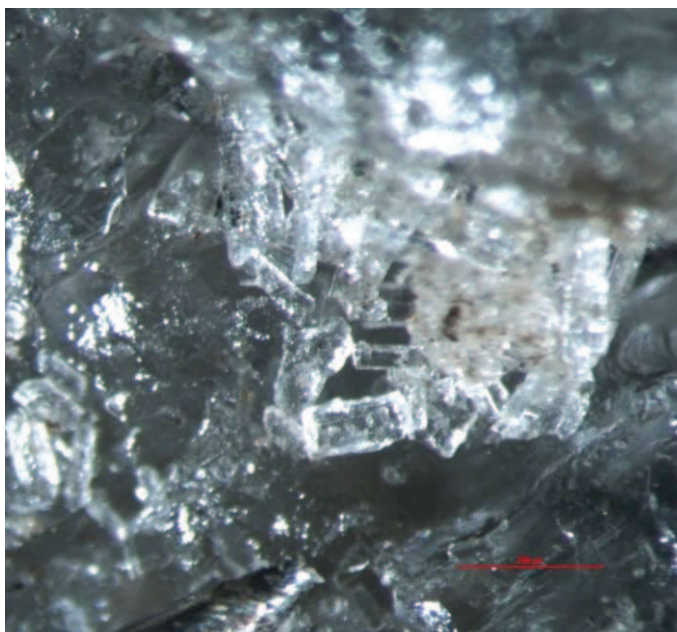


Fig.8.16 – Imagem obtida com auxílio de lupa binocular, com ampliação de 22X, mostrando cristais de hábito prismático crescendo nas paredes do cristal maior.

A análise por DRX realizada ao agregado de cristais formado sobre a LCS e analisados através da lupa permitiu identificar epsomite e hexahydrite (Fig. 8.17).

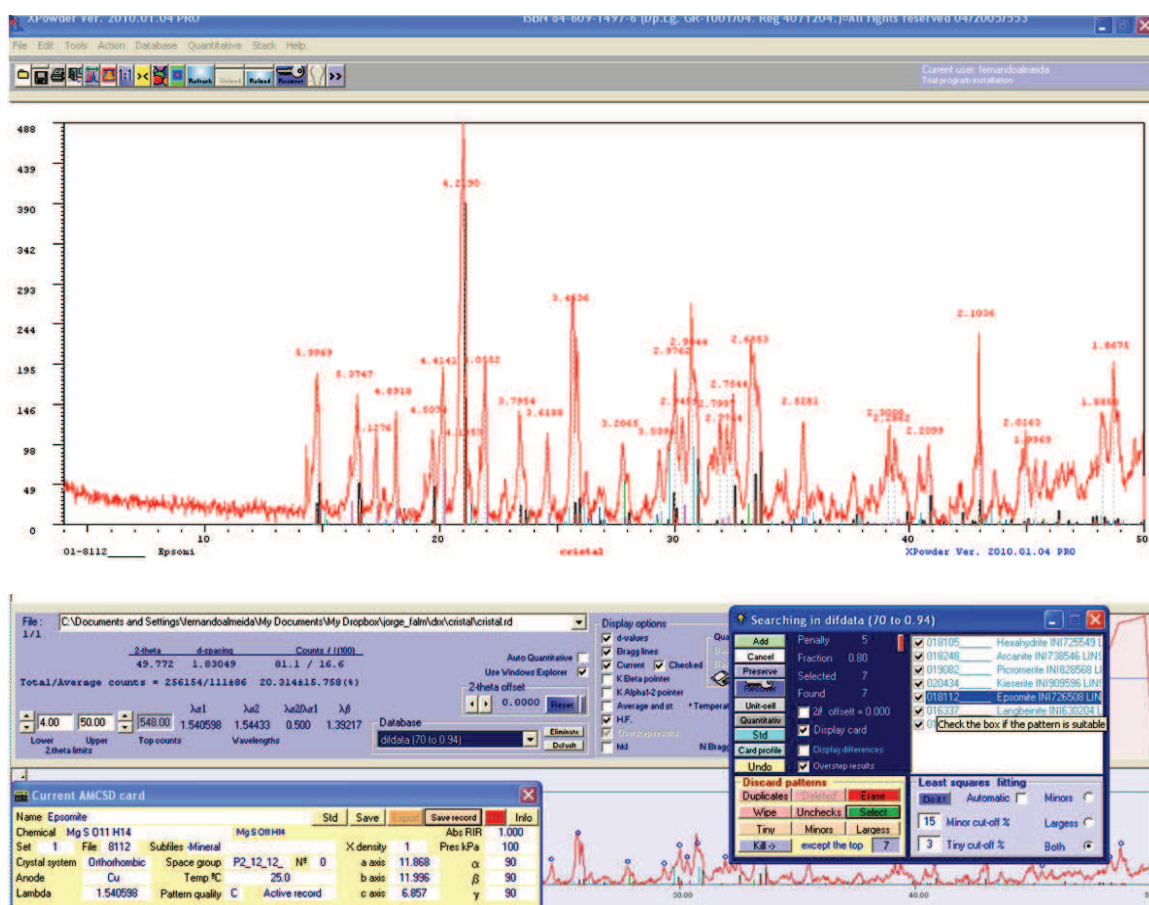


Fig.8.17 - Difratograma processado com auxílio do programa xpowder realizado ao cristal composto analisado, evidenciando a presença de epsomite (cor preto) e de hexahydrite (cor rosa).

8.4.2 Resultados e avaliação

À lupa observaram-se pequenos cristais bipiramidais sobrepostos ao cristal maior de epsomite que se admite serem de hexahydrite.

Através da DRX foi identificado o mineral epsomite (sulfato de magnésio hidratado com fórmula química $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$) sendo a espécie mineral mais representada no difractograma. Associado à epsomite foi identificado o mineral hexahydrite, igualmente um sulfato de magnésio hidratado, todavia, com menor representação de água e fórmula química $[\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, sobre a forma de pequenos cristais, aparentemente prismáticos, sobrepostos ao cristal de epsomite e, naturalmente, de precipitação posterior.

Wolmann & Voigt (2010) fazem uma nova abordagem à cristalização dos sais em águas salinas e completam os diagramas de fases constantes nas Figuras 8.18 e 8.19. Após serem efectuados cálculos para o Mg e K presente na amostra e considerando a relação Mg/K, projectando e interpretando o diagrama de fases, verificámos que, neste caso, os resultados por nós obtidos estão de acordo com abordagem proposta pelos autores.

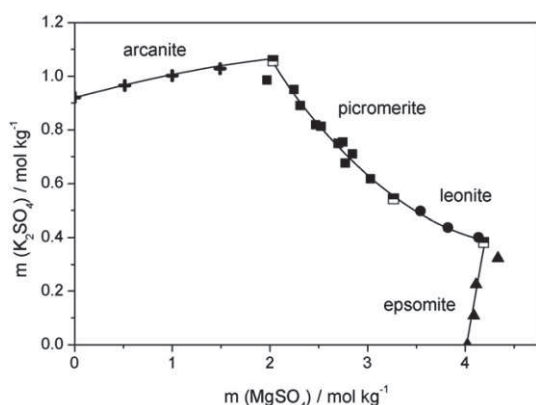
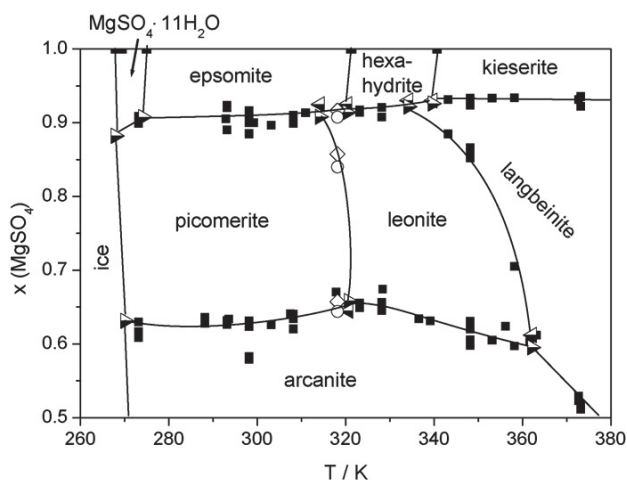


Fig.8.18 - Diagrama de solubilidade do sistema $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 318 K formação de dois sais (Arcanite: K_2SO_4 ; epsomite: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), in Wolmann & Voigt (2010).

Fig. 8.19 - Dependência da temperatura da fracção molar de MgSO_4 da mistura de sal anidro em equilíbrios de uni e não variante do sistema de $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$; (\diamond) estudo a 318 K; outros estudos (\circ) em 318 K; (\blacktriangleright) e (\blacktriangleleft) ponto triplo de sal, e (\blacksquare) in Wolmann & Voigt (2010).



Capítulo 9

Análises químicas de lamas e sais

9.1 Análises químicas de lamas

Na caracterização geoquímica foram utilizados métodos e técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma poderosa técnica que pode ser não destrutiva e que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos químicos presentes numa amostra) mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente nos materiais geológicos e noutros materiais (Gomes, 1988). A indústria mineral, tanto de exploração como de beneficiação também utiliza amplamente a Fluorescência de Raios X, principalmente no controlo do processamento mineral. As aplicações principais em geoquímica são a determinação de elementos maiores, menores e traço em rochas, solos e sedimentos.

9.1.1 Materiais e métodos

A composição química da lama foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX) usando um equipamento Panalytical's Spectrometer, modelo Axios (Fig.9.1 e Fig.9.2) e a radiação $\text{CrK}\alpha$ sob 50 kV e 20 mA. Para tal, foram preparadas discos fundidos (pérolas) com a razão 1:9 amostra / fundente (Spectromelt A12) e pastilhas prensadas. A perda ao rubro foi determinada por gravimetria, calcinando a amostra em mufla eléctrica até 1000 °C durante 3 horas à temperatura máxima (patamar).



Fig.9.1 - Foto do equipamento de FRX usado para determinar a composição química das amostras.



Fig.9.2 - Pormenor das pastilhas alinhadas no interior do equipamento para serem analisadas.

Neste subcapítulo são apresentados os resultados dos estudos comparativos entre lamas com referências 1-0 tronc. e 1-1 tronc. provenientes das salinas da Troncalhada e lamas com referências LTQ, LCS, LSS provenientes das salinas de Santiago da Fonte.

São apresentados ainda os resultados dos estudos comparativos respeitantes às lamas salinas de Aveiro e à lama salina do Mar Morto.

9.1.2 Resultados e avaliação

Os resultados são apresentados da seguinte forma: os elementos maiores são expressos em % e os menores são expressos em ppm.

Apresentam-se, seguidamente, os resultados das análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) efectuadas em amostras de lamas LCS e LSS, provenientes do cristalizador da salina de Santiago da Fonte.

Os resultados da identificação e quantificação por FRX dos elementos químicos maiores e menores presentes nas lamas LCS e LSS amostradas no cristalizador da salina são os seguintes:

Na Tabela 9.1 constam os resultados da análise química (teores de elementos maiores e menores, expressos em %) efectuada por FRX nas amostras de lama, LCS e LSS.

Tabela 9.1 – Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) das amostras de lama, LCS e LSS.

LCS		LSS	
P.R.	22,46	P.R.	12,32
Na ₂ O	1,34	Na ₂ O	1,89
MgO	17,62	MgO	2,52
Al ₂ O ₃	6,49	Al ₂ O ₃	16,05
SiO ₂	19,09	SiO ₂	51,18
P ₂ O ₅	0,05	P ₂ O ₅	0,13
SO ₃	6,05	SO ₃	5,89
Cl	20,27	Cl	1,90
K ₂ O	3,28	K ₂ O	2,68
CaO	0,21	CaO	0,33
TiO ₂	0,28	TiO ₂	0,51
MnO	0,02	MnO	0,03
Fe ₂ O ₃ T	2,63	Fe ₂ O ₃ T	4,48

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Os resultados da identificação e quantificação por FRX dos elementos traço ou vestigiais presentes nas lamas LCS e LSS do cristalizador constam na Tabela 9.2.

Tabela 9.2 – Análise química (teores de elementos traço ou vestigiais, expressos em ppm) efectuada por FRX, nas lamas LCS e LSS.

	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)
LCS	6,8	49,8	130,9	170,3	nd	16,1	21,3
LSS	7,6	85,2	89,4	302,9	9,0	25,4	18,4
	Zn (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	As (ppm)	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)
LCS	61,4	11,9	Nd	nd	nd	1688,4	120,9
LSS	113,5	19,9	Nd	9,7	nd	155,0	186,0
	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)
LCS	78,8	10,0	91,8	9,6	2,4	nd	nd
LSS	85,9	18,1	138,2	15,3	3,4	nd	nd
	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)
LCS	6,4	nd	Nd	13,0	14,0	221,7	21,5
LSS	10,3	nd	Nd	18,4	19,3	374,9	34,4
	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Yb (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)	W (ppm)
LCS	41,9	15,9	Nd	nd	nd	nd	nd
LSS	64,5	26,7	Nd	nd	nd	nd	4,8
	Tl (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)		
LCS	nd	14,4	Nd	8,9	3,1		
LSS	nd	31,2	Nd	13,8	5,4		

Legenda: **LCS** - Lamas com sal; **LSS** – Lamas sem sal

Os elementos sublinhados a verde são bioessenciais, e a amarelo e laranja são elementos que podem ser menos ou mais tóxicos dependendo da concentração.

Os resultados dos elementos menores presentes nas LCS e LSS são também apresentados, seguidamente, sobre a forma gráfica (Fig.9.3).

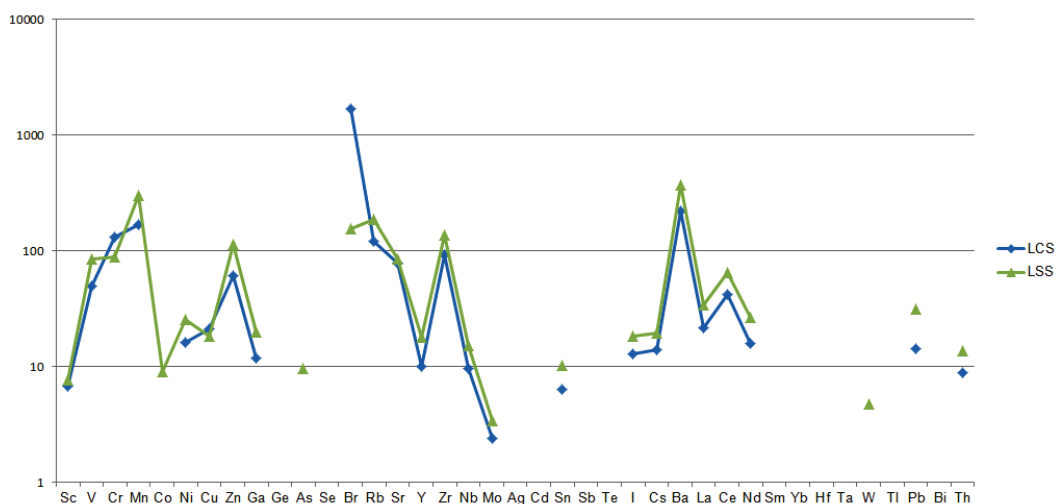


Fig.9.3 – Representação gráfica dos elementos menores das lamas LCS e LSS.

Apresentam-se, seguidamente, os resultados das análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) efectuadas nas amostras de lama LCS proveniente do cristalizador e de lama LMM (Lama do Mar Morto).

Os resultados da identificação e quantificação por FRX dos elementos químicos maiores e menores presentes nas lamas LCS e LMM são os seguintes:

Na Tabela 9.3 constam os resultados da análise química (teores de elementos químicos maiores e menores, expressos em %) efectuada por FRX em amostras de lama, LCS e LMM.

Tabela 9.3 – Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) das amostras de lama LCS e LMM.

LCS		LMM	
	(%)		(%)
P.R.	22,46	P.R.	29,79
Na₂O	1,34	Na₂O	2,07
MgO	17,62	MgO	13,65
Al₂O₃	6,49	Al₂O₃	2,30
SiO₂	19,09	SiO₂	10,07
P₂O₅	0,05	P₂O₅	0,13
SO₃	6,05		
Cl	20,27	Cl	23,72
K₂O	3,28	K₂O	5,44
CaO	0,21	CaO	10,46
TiO₂	0,28	TiO₂	0,29
MnO	0,02	MnO	0,03
Fe₂O₃T	2,63	Fe₂O₃T	1,80

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Os resultados dos elementos maiores presentes nas lamas LCS e LMM são também apresentados, seguidamente, sobre a forma gráfica (Fig.9.4).

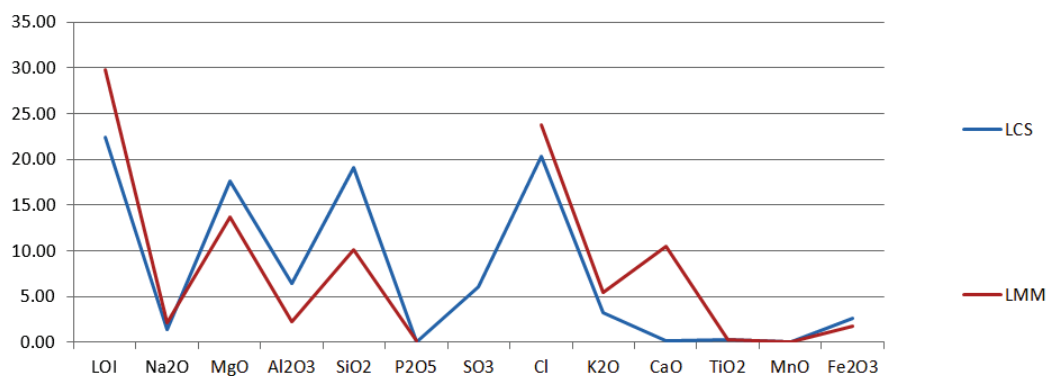


Fig.9.4 - Gráfico comparativo dos elementos maiores presentes nas lamas LCS e LMM.

Os resultados da identificação e quantificação por FRX dos elementos-traço presentes nas lammas LCS do cristalizador e na lama LMM constam na Tabela 9.4:

Tabela 9.4 – Análise química (teores de elementos menores e traço, expressos em ppm) presentes nas lammas LCS e LMM.

	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)
LCS	6,8	49,8	130,9	170,3	Nd	16,1	21,3
LMM	11,1	41,4	112,6	338,4	5,1	22,7	26,0
	Zn (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	As (ppm)	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)
LCS	61,4	11,9	Nd	nd	Nd	1688,4	120,9
LMM	44,0	6,6	Nd	nd	Nd	1288,6	32,3
	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)
LCS	78,8	10,0	91,8	9,6	2,4	nd	nd
LMM	543,0	15,1	199,9	9,3	2,1	nd	4,0
	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)
LCS	6,4	nd	Nd	13,0	14,0	221,7	21,5
LMM	3,1	nd	Nd	10,8	Nd	111,9	13,0
	Ce (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Yb (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)	W (ppm)
LCS	41,9	15,9	Nd	nd	Nd	nd	nd
LMM	23,9	14,6	Nd	nd	6,2	nd	nd
	Tl (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)		
LCS	nd	14,4	Nd	8,9	3,1		
LMM	nd	nd	Nd	9,3	4,2		

Legenda: **LCS** – Lama com sal, **LMM** – Lama do Mar Morto

Os elementos sublinhados a verde são bioessenciais, e a amarelo e laranja são elementos que podem ser menos ou mais tóxicos dependendo da concentração.

Os resultados dos elementos menores presentes nas LCS e LMM são também apresentados, seguidamente, sobre a forma gráfica (Fig.9.5);

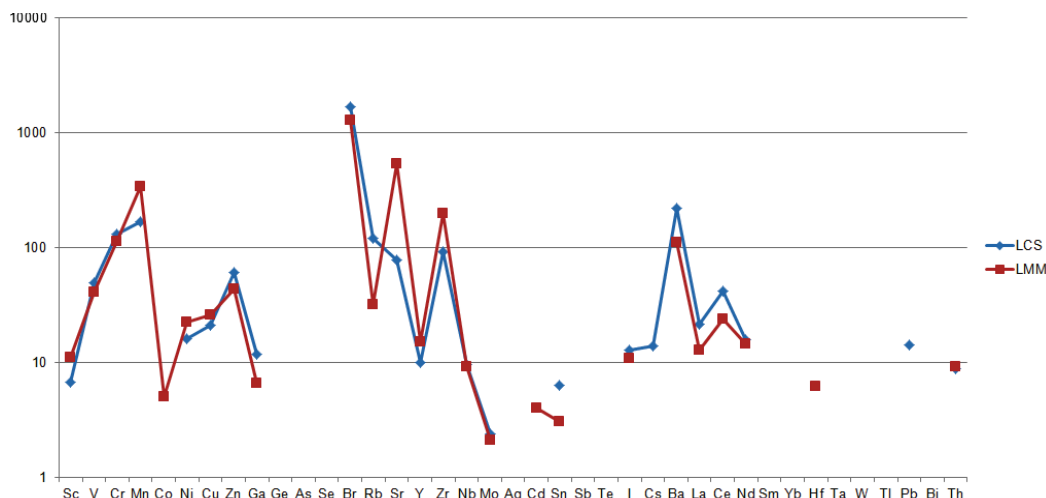


Fig.9.5 - Gráfico comparativo dos elementos menores presentes nas lamas LCS e LMM.

9.1.3 Avaliação

Verifica-se que o MgO existe em maior quantidade na lama LCS e em percentagem muito similar na lama LMM; no entanto, na lama LSS o teor de MgO é muito baixo.

O S não foi identificado na LMM.

Devido à presença de sal na lama LCS e na lama LMM, é alto o teor de Cl, enquanto na lama LSS, como é dessalinizada, o teor baixo de Cl era expectável.

A lama LSS apresenta uma percentagem de SiO₂ mais elevada que a lama LCS. A razão deste resultado deve-se à maior concentração na lama LSS de materiais ricos em Si, como é o caso de filossilicatos.

De acordo com a Tabela 9.3 verifica-se que as lamas LCS e LMM possuem composições químicas aproximadas, exceptuando no que se refere aos elementos seguintes: SO₃ (não existente em LMM) e CaO (elevado em LMM e baixo em LCS).

Verifica-se da comparação das análises químicas das lamas LCS, LMM e LSS que o Mg está em maior quantidade na lama LCS, situação muito similar na LMM.

Segundo Gomes & Silva (2006a) o Mg é um elemento bioessencial, portanto, um bom indicador para que a lama LCS possa proporcionar benefícios terapêuticos.

9.2 Campanha de amostragem de lama salina nos pré-cristalizadores e cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte

9.2.1 Introdução

Após a medição de resistividades eléctricas nos pré-cristalizadores e cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte, os tubos de PVC foram abertos (descrição feita no capítulo 5, respeitante à zonografia geofísica). Posteriormente, nos tubos da primeira campanha foram recolhidas, do topo para a base, pequenas quantidades de lama, tendo em vista o estudo da variação da composição química, em profundidade (Fig.9.6).

A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX) e os resultados obtidos constam nas Tabelas 9.5 e 9.6 e as tendências respectivas constam nas Figuras 9.7, 9.8, 9.9 e 9.10.

Exemplo das referências adoptadas:

1P3 – 1 primeira campanha, P pré-cristalizador e 3 secção (profundidade);

1C2 – 1 primeira campanha, C cristalizador e 2 secção (profundidade).

Pré-cristalizador



1	1P1
2	1P2
3	1P3
4	1P4
5	1P5

Cristalizador



1	1C1
2	1C2
3	1C3
4	1C4
5	1C5

Fig.9.6 – Esquema da recolha de subamostras provenientes de amostras colhidas no pré-cristalizador e no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte usando tubos amostradores.

Nota: espaçamento de 6cm entre subamostras até à profundidade de 30cm.

9.2.2 Resultados

Na Tabela 9.5 constam os resultados da análise química (elementos maiores e menores, expressos em %) efectuada por FRX em subamostras de lama colhida nos cristalizadores e pré-cristalizadores das salinas de Santiago da Fonte.

Tabela 9.5 – Análise química (teores dos elementos maiores e menores, expressos em %) efectuada por FRX.

	1C1	1C2	1C3	1C4	1C5	1P1	1P2	1P3	1P4	1P5
P.R.	10.77	11.90	8.86	8.88	7.51	17.14	13.53	12.71	11.49	12.23
Na₂O	4.53	3.73	2.86	2.85	4.78	5.10	5.39	5.85	3.39	3.01
MgO	7.61	4.11	4.45	3.46	3.41	4.37	3.89	3.26	3.05	2.55
Al₂O₃	11.80	13.82	13.45	13.65	13.49	11.99	13.62	13.72	14.37	14.03
SiO₂	40.56	48.30	52.22	54.78	52.75	43.83	44.51	45.89	51.76	53.33
P₂O₅	0.08	0.10	0.10	0.11	0.10	0.13	0.10	0.10	0.12	0.12
SO₃	9.21	5.81	6.45	5.37	4.99	3.90	5.40	4.96	4.57	3.91
Cl	8.69	5.39	4.93	4.31	6.30	7.69	6.83	6.70	4.31	4.00
K₂O	2.95	2.71	2.82	2.70	2.83	2.32	2.56	2.57	2.53	2.48
CaO	0.23	0.32	0.35	0.48	0.38	0.57	0.26	0.30	0.52	0.76
TiO₂	0.44	0.46	0.53	0.48	0.51	0.36	0.43	0.45	0.51	0.52
Fe₂O₃T	2.97	3.21	2.85	2.79	2.83	2.49	3.34	3.34	3.24	2.93

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Seguidamente são apresentados nas Figuras 9.7 e 9.8 sob a forma gráfica os resultados que constam na Tabela 9.5.

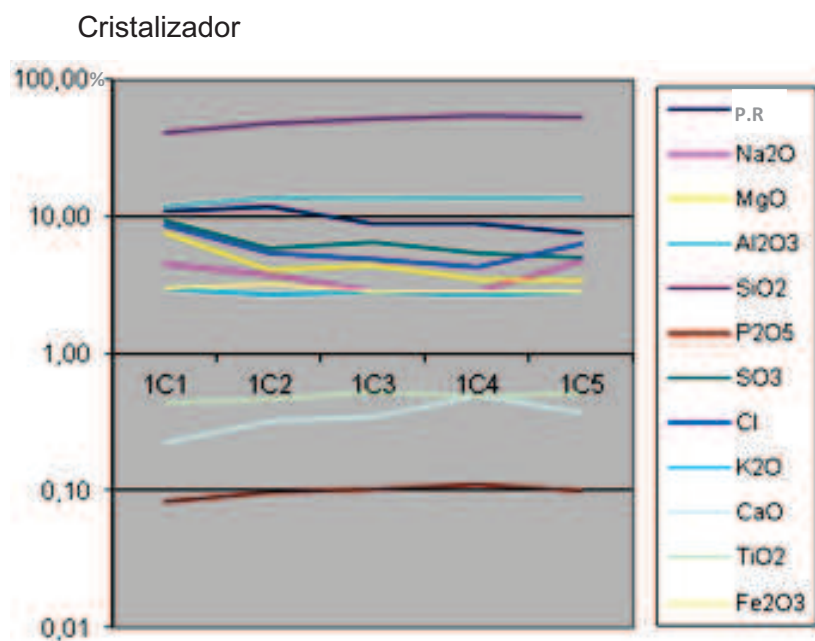


Fig.9.7 – Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos maiores e menores obtidos nas amostras com referências (1C1 a 1C5) colhidas no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.

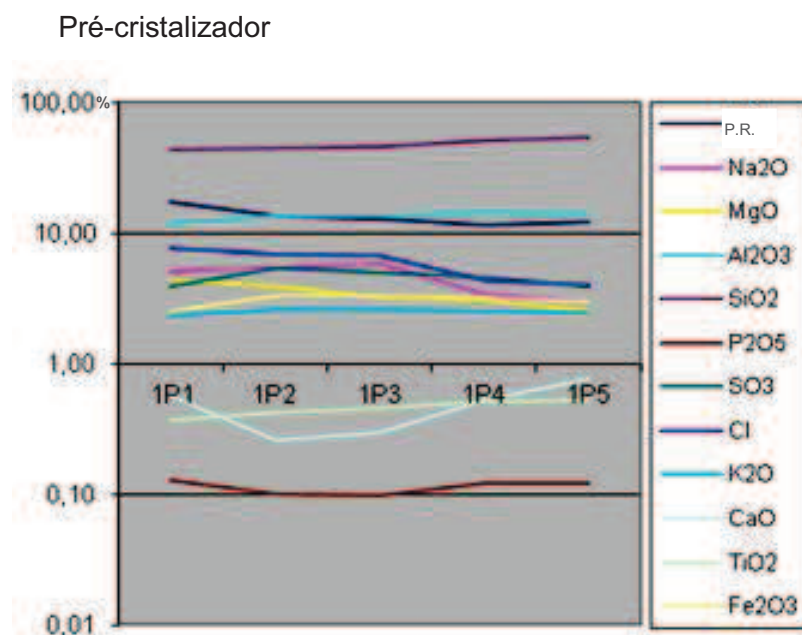


Fig.9.8 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos maiores e menores obtidos nas amostras com referências (1P1 a 1P5) colhidas no pré-cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.

Os resultados da análise química (elementos traço ou vestigiais, expressos em ppm) constantes na Tabela 9.6. A representação gráfica da variação dos teores é apresentada nas Figuras 9.9 e 9.10.

Tabela 9.6 - Análise química (teores dos elementos traço ou vestigiais, expressos em ppm) efectuada por FRX.

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
1C1	5.0	50.3	168.7	182.4	5.2	16.7	13.7	51.1
1C2	6.5	63.7	54.2	222.9	6.2	18.5	13.6	64.2
1C3	5.1	55.5	59.3	191.4	4.5	15.3	11.8	53.6
1C4	4.4	59.3	52.4	187.5	4.9	16.3	10.3	57.7
1C5	5.5	53.4	49.4	182.9	nd	13.9	11.2	53.6
1P1	6.0	56.8	54.3	194.6	5.1	15.3	18.9	68.0
1P2	7.1	65.9	64.8	277.7	6.9	20.7	14.4	71.6
1P3	8.0	64.1	54.9	285.3	7.2	20.1	16.0	67.8
1P4	6.9	71.6	58.0	250.9	7.5	19.0	19.2	70.4
1P5	8.3	70.3	55.6	212.0	4.0	18.3	9.2	66.2

	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Y
1C1	14.0	nd	7.5	nd	483.9	145.9	70.4	16.2
1C2	16.5	nd	6.6	nd	412.9	161.4	78.5	19.6
1C3	13.5	nd	4.7	nd	318.8	149.6	72.9	18.6
1C4	14.9	nd	10.0	nd	254.6	152.0	81.0	20.1
1C5	14.4	nd	9.6	nd	248.3	156.7	74.3	18.0
1P1	12.4	nd	4.2	nd	404.0	121.9	97.5	14.2
1P2	17.0	nd	8.4	nd	397.4	166.3	85.0	18.7
1P3	17.5	nd	8.2	nd	328.2	171.0	83.6	21.1
1P4	17.3	nd	8.5	nd	316.3	162.1	91.3	21.5
1P5	15.9	nd	8.3	nd	276.2	154.0	100.3	21.7

	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
1C1	149.6	11.6	4.1	nd	nd	8.1	nd	nd
1C2	179.0	12.9	3.3	nd	nd	9.7	nd	nd
1C3	192.9	11.7	2.5	nd	nd	7.6	nd	nd
1C4	197.0	13.0	3.0	nd	nd	8.2	nd	nd
1C5	189.6	12.7	2.4	nd	4.7	8.6	nd	nd
1P1	131.3	9.2	5.3	nd	nd	10.5	nd	nd
1P2	154.2	13.7	3.4	nd	nd	8.7	nd	nd
1P3	165.6	13.8	2.0	nd	nd	10.0	nd	nd
1P4	183.9	14.0	3.6	nd	nd	10.1	nd	nd
1P5	219.5	13.8	9.5	nd	nd	9.0	nd	nd

	I	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Yb
1C1	7.1	15.0	268.8	27.5	50.6	20.8	nd	nd
1C2	11.9	16.5	326.8	26.4	57.2	21.3	nd	nd
1C3	9.0	15.6	310.5	23.1	51.0	23.7	nd	nd
1C4	6.9	14.7	328.5	22.8	48.5	24.3	nd	nd
1C5	6.2	13.9	321.4	27.1	50.7	22.5	nd	nd
1P1	9.3	17.2	292.4	28.6	54.0	21.8	nd	nd
1P2	11.8	24.3	320.5	27.7	49.0	25.3	nd	nd
1P3	13.7	18.9	330.2	29.8	61.4	26.5	nd	nd
1P4	15.4	17.3	365.9	25.1	62.5	30.8	nd	nd
1P5	14.0	14.9	360.4	27.5	59.8	26.5	nd	nd

	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
1C1	nd	nd	nd	nd	28.4	nd	11.6	4.7
1C2	nd	nd	nd	nd	30.5	nd	13.2	4.5
1C3	nd	nd	nd	nd	27.6	nd	13.2	3.4
1C4	nd	nd	4.1	nd	29.2	nd	14.8	3.8
1C5	4.0	nd	nd	nd	29.2	nd	12.6	4.3
1P1	nd	nd	nd	2.2	45.3	nd	9.5	3.6
1P2	nd	nd	nd	nd	33.5	nd	12.1	4.9
1P3	nd	nd	nd	nd	29.3	nd	13.9	4.4
1P4	nd	nd	nd	nd	25.1	nd	14.9	4.5
1P5	nd	nd	nd	nd	25.9	nd	14.1	7.4

Cristalizador (elementos traço)

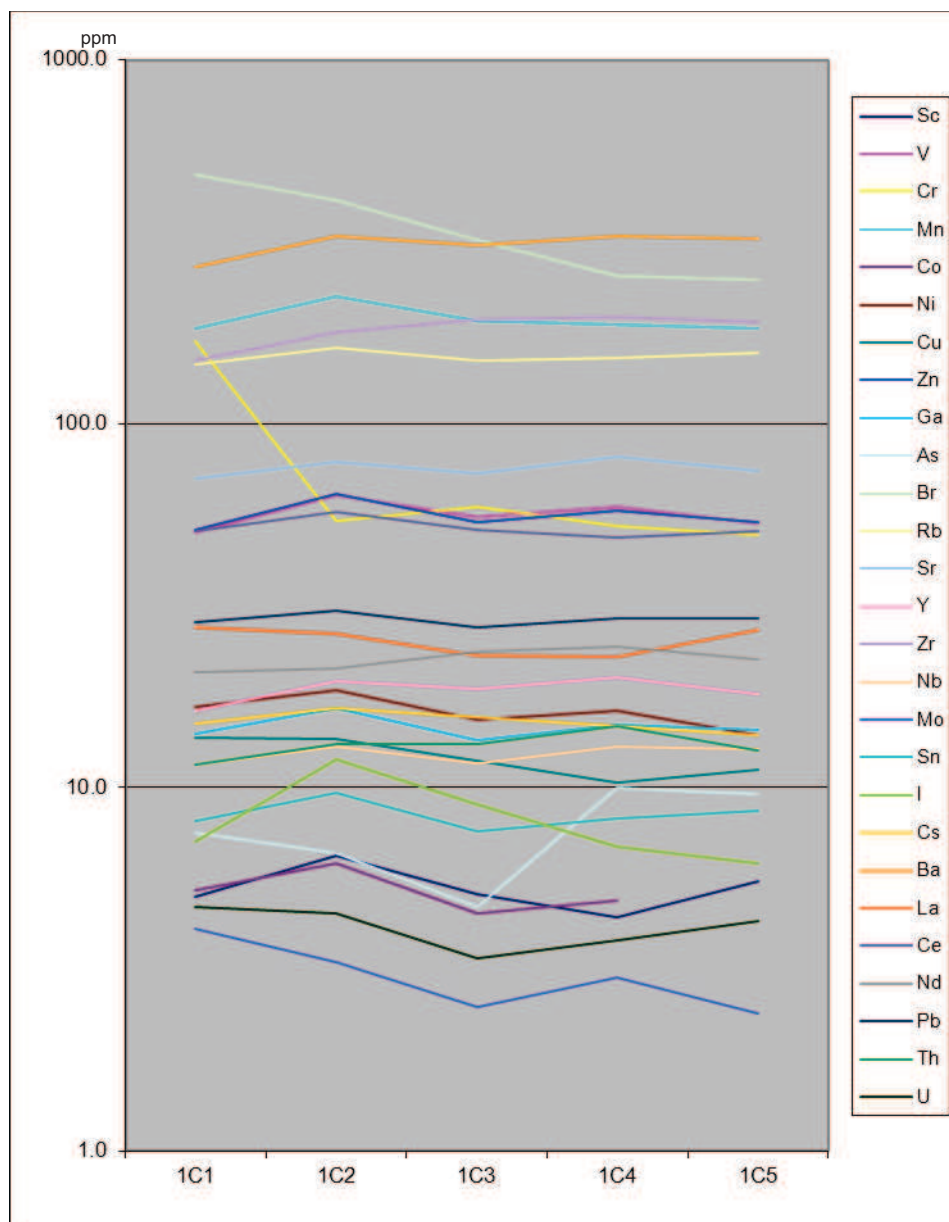


Fig. 9.9 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos traço obtidos nas amostras com referências (1C1 a 1C5) colhidas no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.

Pré-cristalizador

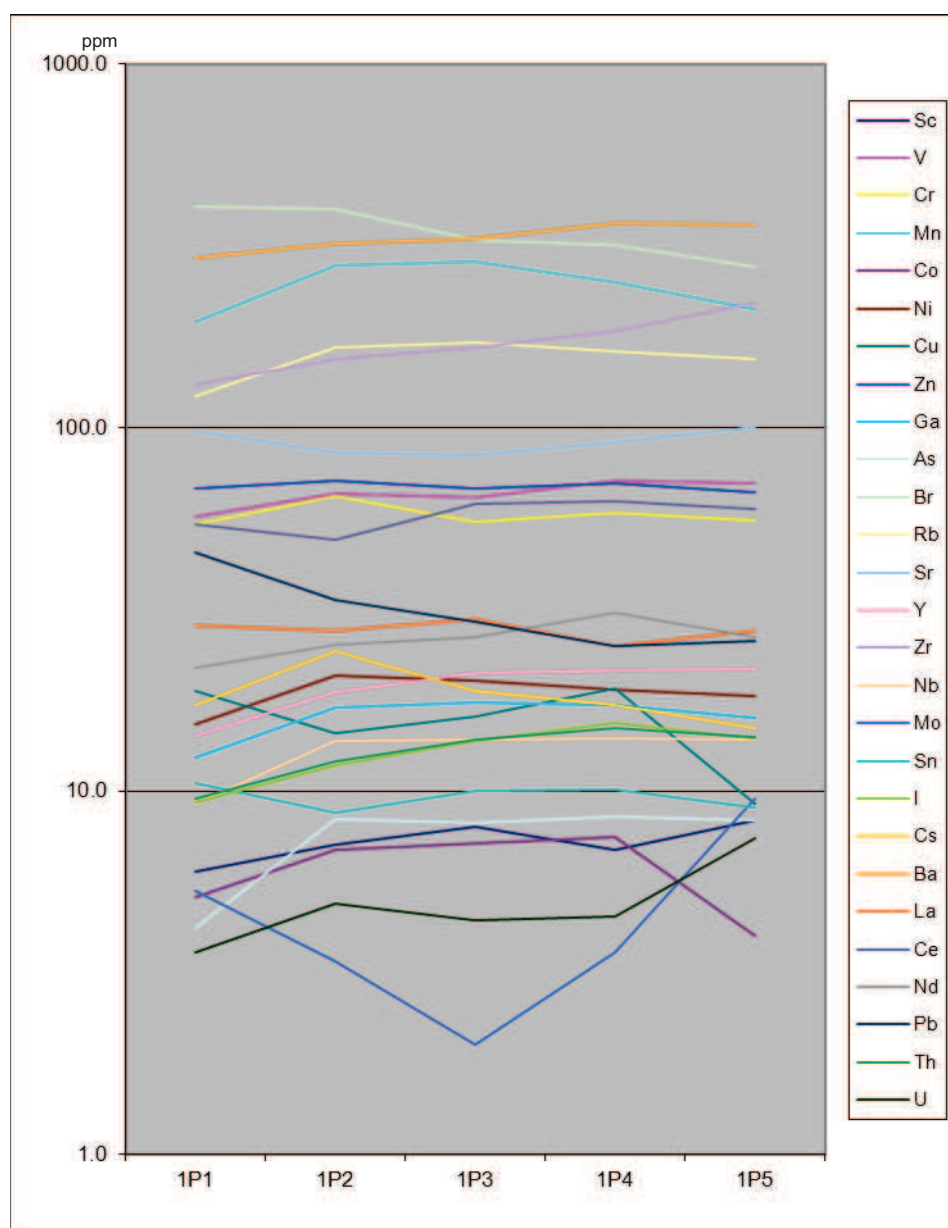


Fig. 9.10 - Representação gráfica da variação dos teores dos elementos químicos traço obtidos nas amostras com referências (1P1 a 1P5) colhidas no pré-cristalizador das salinas de Santiago da Fonte.

9.2.3 Avaliação

Verifica-se que, de acordo com os gráficos apresentados nas Figuras 9.7, 9.8, 9.9 e 9.10, e de uma forma geral, a variação da composição química em profundidade não é significativa. Salienta-se que no cristalizador e no pré-cristalizador o teor de bromo (Br) diminui em profundidade e que o teor de iodo (I) aumenta em profundidade

apresentando teor mais alto no pré-cristalizador comparativamente ao cristalizador. No cristalizador o teor de bário (Ba) aumenta da primeira subamostra para a segunda, não apresentando grandes variações nas restantes subamostras e, no pré-cristalizador a tendência inicial do teor deste elemento é similar, no entanto, neste caso, constata-se um aumento progressivo em profundidade; no cristalizador o teor de crómio (Cr) ocorre em maior quantidade à superfície. No pré cristalizador o teor de molibdénio (Mo) diminui em profundidade, o teor de tório (Th) aumenta em profundidade e o teor de chumbo (Pb) é mais alto à superfície, diminuindo em profundidade até à quarta subamostra (1P4).

9.3 Água das salinas e produtos da sua precipitação química

9.3.1 Análises químicas do sal

As análises do sal foram efectuadas tendo em vista a eventualidade da sua incorporação nas lamas para efeito de beneficiação proporcionada por certos elementos químicos, como por exemplo magnésio (Mg), estrôncio (Sr) e potássio (K).

Para o efeito foi programada uma campanha de amostragem da água da salina de Santiago da Fonte, a qual consistiu na recolha de garrafas de água nos mesmos tanques, pré-cristalizador e cristalizador, das salinas de Santiago da Fonte, em diferentes épocas (arranque da safra, durante a safra e no final da safra), de acordo com a seguinte calendarização dos trabalhos:

Primeira campanha: arranque da safra em 13/07/2012;

Segunda campanha: durante a safra em 30/07/2012;

Terceira campanha: durante a safra em 31/08/2012;

Quarta campanha: fase final da safra em 06/09/2012.

9.3.2 Materiais e métodos

Foram recolhidas e analisadas oito amostras de água salina, agrupadas em quatro lotes, cada um amostrado no mesmo dia, contendo cada lote uma garrafa de água do pré-cristalizador e a outra do cristalizador das Salinas de Santiago da Fonte (Fig.9.11).



Fig.9.11 - Oito garrafas plástico com capacidade de 0,5l contendo amostras de água recolhida no pré-cristalizador e no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte, durante a campanha de amostragem.

Foram atribuídas às amostras de água as referências seguintes:

1HP, 2HP, 3HP e 4HP - água proveniente do pré-cristalizador;

1HC, 2HC, 3HC e 4HC – água proveniente do cristalizador.

Como exemplo, na referência 1HP – o número 1 diz respeito ao número da campanha, neste caso, respeitante à primeira campanha, o H refere-se a amostra de água e P refere-se ao pré-cristalizador. Outro exemplo, na referência 2HC – 2 diz respeito à segunda campanha de amostragem de água (H) no cristalizador (C).

A água armazenada nas garrafas foi vazada para tabuleiros que foram colocados numa estufa a 45°C (Fig. 9.12). Após a evaporação da água, o sal formado sobre os tabuleiros foi recolhido e micronizado para ser submetido a análise química (Fig.9.13, Fig.9.14 e Fig.9.15).



Fig.9.12 - Tabuleiros com água salina na estufa.

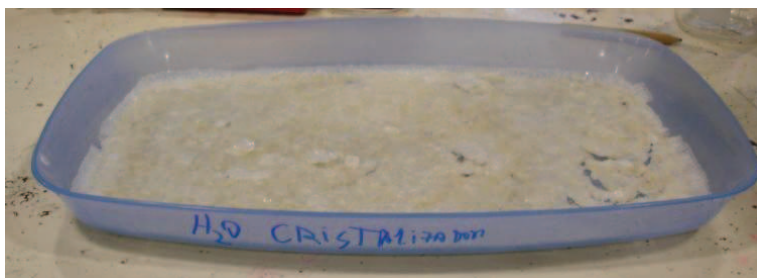


Fig.9.13 - Sais precipitados da amostra com referência 3HC.



Fig.9.14 - Pormenor de película de sal retirada da amostra com referência 3HC.



Fig.9.15 - Micronização do sal da amostra 3HC, num almofariz de porcelana.

A composição química do sal foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX) usando um equipamento Panalytical's Spectrometer, modelo Axios.

9.3.3 Resultados e avaliação

Referências das amostras e parâmetros medidos na água do pré-cristalizador e do cristalizador (medições efectuadas nas salinas de Santiago da Fonte):

Amostra 1HP: densidade da água 1,20 e temperatura 35°C;

Amostra 2HP: densidade da água 1,24 e temperatura 34°C;

Amostra 3HP: densidade da água 1,20 e temperatura 30°C;

Amostra 4HP: densidade da água 1,24 e temperatura 34°C;

Amostra 1HC: densidade da água 1,25 e temperatura 35°C;

Amostra 2HC: densidade da água 1,25 e temperatura 31°C;

Amostra 3HC: densidade da água 1,24 e temperatura 30°C;

Amostra 4HC: densidade da água 1,27 e temperatura 34°C.

Inicialmente, para determinar a composição química do sal foram preparadas pastilhas fundidas mas, devido às elevadas percentagens de perda ao rubro (P.R.) que mascaravam as percentagens mais baixas de alguns elementos, decidi proceder-se a novas análises mas, agora recorrendo a preparação de pastilhas prensadas. Os resultados obtidos dizem respeito aos elementos maiores, sendo apresentados seguidamente nas tabelas 9.7 e 9.8.

Pré-cristalizador

Tabela 9.7 – Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) efectuada por FRX no sal das amostras com referências 1HP, 2HP, 3HP e 4HP colhidas no pré-cristalizador.

1HP		2HP		3HP		4HP	
P.R.	0.01	P.R.	0.01	P.R.	0.01	P.R.	2.14
Na ₂ O	23.48	Na ₂ O	17.40	Na ₂ O	14.94	Na ₂ O	4.61
MgO	17.67	MgO	26.79	MgO	22.45	MgO	37.76
Al ₂ O ₃	0.06	Al ₂ O ₃	0.08	Al ₂ O ₃	0.08	Al ₂ O ₃	0.09
SiO ₂	0.06	SiO ₂	0.06	SiO ₂	0.10	SiO ₂	0.04
P ₂ O ₅	nd	P ₂ O ₅	nd	P ₂ O ₅	nd	P ₂ O ₅	nd
SO ₃	6.24	SO ₃	10.29	SO ₃	10.82	SO ₃	11.92
Cl	50.44	Cl	41.54	Cl	48.82	Cl	37.24
K ₂ O	1.56	K ₂ O	3.21	K ₂ O	2.28	K ₂ O	5.65
CaO	0.26	CaO	0.43	CaO	0.10	CaO	0.13
Fe ₂ O ₃ T	nd	Fe ₂ O ₃ T	nd	Fe ₂ O ₃ T	0.03	Fe ₂ O ₃ T	nd
Br	0.20	Br	0.16	Br	0.36	Br	0.43
Sr	0.01	Sr	0.01	Sr	0.00	Sr	0.01
	nd	Ba	0.02		nd		nd

nd – não detectado

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Cristalizador

Tabela 9.8 – Análise química (teores de elementos maiores e menores, em %) efectuada por FRX no sal das amostras com referências 1HC,2HC,3HC e 4HC colhidas no cristalizador.

1HC		2HC		3HC		4HC	
P.R.	1.80	P.R.	2.87	P.R.	3.08	P.R.	4.62
Na ₂ O	9.42	Na ₂ O	1.89	Na ₂ O	2.99	Na ₂ O	1.62
MgO	29.11	MgO	40.61	MgO	37.98	MgO	40.30
Al ₂ O ₃	1.01	Al ₂ O ₃	0.25	Al ₂ O ₃	0.15	Al ₂ O ₃	0.08
SiO ₂	1.47	SiO ₂	0.26	SiO ₂	0.12	SiO ₂	0.05
P ₂ O ₅	0.03	P ₂ O ₅	nd	P ₂ O ₅	nd	P ₂ O ₅	nd
SO ₃	14.41	SO ₃	12.98	SO ₃	10.67	SO ₃	10.43
Cl	36.37	Cl	35.30	Cl	36.77	Cl	36.38
K ₂ O	5.77	K ₂ O	5.30	K ₂ O	7.66	K ₂ O	5.87
CaO	0.24	CaO	0.06	CaO	0.09	CaO	0.08
Fe ₂ O ₃ T	0.04	Fe ₂ O ₃ T	nd	Fe ₂ O ₃ T	nd	Fe ₂ O ₃ T	nd
Br	0.33	Br	0.46	Br	0.49	Br	0.55
Sr	0.01	Sr	0.00	Sr	0.00	Sr	0.01

nd – não detectado

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Os resultados apresentados mostram variações percentuais dos elementos analisados durante a campanha, sendo a mais significativa as correspondentes ao magnésio (Mg), ao sódio (Na) e ao cloro (Cl), evidenciando este último elemento um comportamento inverso ao do Mg, (consultar Tabela 9.8). As variações percentuais dos elementos, ao longo da campanha, deverão ser consequência, principalmente, da variação da densidade da água, por sua vez dependente da temperatura da água que é condicionada pelas condições climáticas semanais e da experiência do marnoto.

No capítulo 3 - Salinas de Aveiro - descreve-se a relação densidade e precipitação de determinado tipo de sal.

9.4 Extracção de magnésio

9.4.1 Introdução

Ao longo da investigação foi testada uma metodologia para a extracção do magnésio presente na água salina usada para a refinação da lama e obtenção da lama LCS. Descrevem-se, seguidamente, a metodologia adoptada, os resultados obtidos e a avaliação do método implementado.

9.4.2 Materiais e métodos

Durante a refinação da lama original tendo em vista a obtenção de lama LCS foram retiradas duas amostras na saída do overflow (Fig.7.2), as quais, de seguida, foram centrifugadas. A água sobrenadante de uma das amostras foi absorvida por um papel absorvente colocado dentro do recipiente após o que as duas amostras foram colocadas numa estufa a 45°C. Após 5 dias a fase líquida tinha evaporado e cristalizado completamente.

O sal formado sobre a lama foi recolhido e micronizado para análise química, tendo-lhe sido atribuída a referência CSCA-C1 (Fig.9.16).

Fig.9.16 - Pormenor do sal precipitado sobre a lama LCS.



O papel absorvente com o sal precipitado fixado foi retirado do recipiente e colocado sobre uma rede. Após deliquescência, o licor resultante da extracção foi colocado na estufa para poder cristalizar. O sal formado foi micronizado para análise química, tendo-lhe sido atribuída a referência CSCA-L1.

Para comparar resultados foi analisada uma amostra de sal recolhido na salina pelos marnotos, à qual foi atribuída a referência SAL.

As composições químicas do sal resultante da cristalização da fase líquida (água) da lama LCS e do SAL, foram determinadas por Fluorescência de Raios X (FRX), usando um equipamento Panalytical's Spectrometer, modelo Axios.

9.4.3 Resultados e avaliação das amostras com referências, CSCA-C1, CSCA-L1 e SAL

Apresentam-se, seguidamente, os resultados das análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) efectuadas nas amostras de sal (pastilha fundida) com referências CSCA-C1, CSCA-L1 e SAL (sal recolhido pelos marnotos).

Os resultados da identificação e quantificação por FRX dos elementos químicos maiores e menores presentes nas amostras de sal com referências, CSCA-C1, CSCA-L1 e SAL são os seguintes (Tabela 9.9):

Tabela 9.9 – Análise química (teores de elementos maiores e menores, expressos em %) determinada nas amostras com referências, CASCA-C1, CASCA-L1 e SAL.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ T	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.R.
CSCA-C1	0.32	0.64	0.02	nd	19.70	0.05	22.37	4.07	nd	0.10	52.76
CSCA-L1	nd	nd	0.06	nd	37.18	0.02	1.77	2.88	nd	0.02	58.60
SAL	nd	nd	nd	nd	0.59	0.08	41.02	0.08	nd	0.01	58.60

nd – não detectado

Fe₂O₃T = FeO + Fe₂O₃

Verifica-se que o método mais eficiente para concentrar e extrair da fase líquida das LCS um sal rico em magnésio é aquele do qual resulta o sal com referência CSCA-L1. Verifica-se ainda que usando esta metodologia o sal CSCA-L1 é pobre em sódio comparativamente ao sal das outras duas amostras.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9.9 verifica-se que o método de extracção para obtenção de um licor é viável. O referido licor poderá, no futuro, ser incorporado ou nas lamas LCS e LSS para potenciar o efeito terapêutico de um dos produtos obtidos, ou no design e formulação de um peloide a preparar em trabalhos futuros.

9.5 Análise do mercúrio presente nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte

9.5.1 Introdução

As análises químicas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro tendo por objectivo a detecção e quantificação do mercúrio e de outros elementos pesados existentes nas lamas oriundas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte.

9.5.2 Materiais e métodos

A análise da presença de mercúrio foi efectuada através de decomposição térmica e espectrofotometria de absorção atómica tendo sido usado um equipamento LECO Advanced Mercury Analyser AMA-254 (Fig.9.17).



Fig.9.17 – Equipamento usado na análise do mercúrio.

9.5.3 Resultados

A Tabela 9.10 mostra os resultados da quantificação do mercúrio presente nas amostras de lama TQ, LSS, LCS, 0-1 Tronc. e 1-1 Tronc..

Tabela 9.10 - Resultados da quantificação do mercúrio.

Amostra	[Hg] (ppm)	Desvio padrão	Coef.Var.(%)
Tal e Qual	0,107	0,0069	6,5
LSS	0,182	0,0069	3,8
LCS	0,094	0,0077	8,1
0-1 tronc	0,062	0,0018	3,0
1-1 tronc	0,065	0,0022	3,4

Legenda:

Tal e Qual – Lama sem manipulação, proveniente das salinas de Santiago da Fonte.

0-1 tronc. – Lama sem manipulação recolhida nas salinas da Troncalhada antes da safra.

1-1 tronc. – Lama sem manipulação recolhida nas salinas da Troncalhada após da safra.

Verifica-se, de acordo com a bibliografia consultada e citada mais adiante no subcapítulo 9.8.2, que os valores obtidos se situam abaixo dos valores máximos considerados nocivos para a saúde humana.

9.6 Análise geoquímica relativa à presença de metais pesados nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte

9.6.1 Introdução

As análises químicas foram realizadas no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro tendo em vista a identificação de contaminações por metais pesados, potencialmente tóxicas.

9.6.2 Materiais e métodos

A análise para a identificação e quantificação dos elementos pertencentes ao grupo dos metais pesados foi efectuada através de análise multi-elementar por Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES) tendo sido usado um equipamento marca Horiba Jobin Yvon, modelo Activa M.

9.6.3 Resultados

Os resultados da identificação e quantificação dos elementos químicos pertencentes ao grupo dos metais pesados presentes nas lamas com referências LSS, LCS, TQ, 0-1 Tronc e 1-1 Tronc amostradas nos cristalizadores constam na Tabela 9.11.

Tabela 9.11 – Análise química (teores de metais pesados identificados e quantificados nas lamas com referências LSS, LCS, TQ, 0-1 Tronc e 1-1 Tronc.).

Amostra	Al (µg/g)	As (µg/g)	B (µg/g)	Ba (µg/g)	Be (µg/g)	Ca (mg/g)	Cd (µg/g)
LSS	50094	<10	100	55	2,0	1,0	<3
LCS	37015	<10	205	45	1,1	2,1	<3
Tal e Qual	44967	<10	125	54	1,4	2,4	<3
0-1 tronc	29384	<10	58	38	1,0	4,0	<3
1-1 tronc	34013	<10	82	45	1,0	3,8	<3
Amostra	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	K (mg/g)	Li (µg/g)	Mg (mg/g)
LSS	11	36	21	40205	7,2	89	10
LCS	5,7	23	29	22087	14	62	37
Tal e Qual	9,0	27	17	30403	9,5	75	17
0-1 tronc	6,5	20	12	21650	5,3	61	8
1-1 tronc	7,3	24	12	23825	7,1	67	14

Amostra	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Na (mg/g)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	V ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)
LSS	257	7	26	21	36	41	166
LCS	145	70	13	13	46	26	100
Tal e Qual	226	32	17	15	56	34	112
0-1 tronc	173	13	14	13	38	25	99
1-1 tronc	194	25	15	14	48	29	78

Verifica-se, de acordo com a bibliografia consultada e citada mais adiante no subcapítulo 9.8.2, que os valores obtidos se situam abaixo dos valores máximos considerados nocivos para a saúde humana.

9.7 Determinação do valor de pH

9.7.1 Materiais e métodos

Para a determinação dos valores de pH foram usadas em primeiro lugar fitas de papel indicador universal e, depois, uma sonda específica.

As lamas dos fundos da salina foram suspensas em água proveniente da salina e, posteriormente, foi medido o pH. Para o efeito foi usado o indicador universal que é uma mistura de indicadores de pH, neste caso secos em tiras de papel absorvente, que apresentam distintas cores para cada pH. Foram usados 2 tipos de papel indicador com intervalos de detecção diferentes, o primeiro entre 1 a 14 da marca Nahita (Fig.9.18) e o segundo entre 3,0 e 6,0 da marca Riedel-de-Haën (Fig.9.19).



Fig.9.18 - Papel indicador universal de pH da marca Nahita.



Fig.9.19 – Papel indicador universal de pH da marca Riedel-de-Haën.

O valor de pH da água da salina, das lamas com sal (LCS) e das lamas sem sal (LSS) foi determinado através de uma sonda da marca Hanna Instruments modelo HI 9020 Series pH Meter, como se pode ver nas Figuras 9.20 e 9.21.



Fig.9.20 – Medição do pH na água da salina.



Fig.9.21 – Medição de pH nas lamas LCS.

9.7.2 Resultados e avaliação

Resultados foram obtidos através do uso de papel indicador.

As lamas da salina evidenciam valores de pH entre 5,0 e 6,0, valores que foram determinados através do uso de papel indicador universal com gama de detecção entre 1 e 14.

Quando usado o papel indicador universal com intervalos de detecção entre 3,0 e 6,0 o valor de pH situa-se entre 5,0 e 5,5.

Resultados obtidos através de sonda de pH:

Água da salina - pH 5,44;

Lamas com sal (LCS) - pH 4,6;

Lamas sem sal (LSS) - pH 7,0 (Fig.9.22).



Fig.9.22 - Medição do pH na lama LSS através da sonda da marca Hanna instruments modelo Hi 9025.

O valor de pH medido nas lamelas com sal e na água da salina é ácido.
O valor do pH determinado nas lamelas sem sal (dessalinizadas) é neutro.

BOE.262 (1990), Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003), *in* Pozo *et al.* (2010) e Gomes & Silva (2006a) alertam para a importância e necessidade de investigação da toxicidade dos sedimentos naturais e das águas mineromedicinais que são componentes básicos dos peloides (Tabela 9.12).

Tabela 9.12 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH. Fonte: BOE.262 (1990), Kabata-Pendias y Pendias (1992), Galán (2003) *in* Pozo *et al.* (2010).

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN MÁXIMA ACEPTABLE (ppm)	TOXICIDAD (ppm)
As	15-50	50
Co	(20-50)*	
Cr	50-150	500
Cu	(50-210)*	100-200**
Ni	(30-112)*	50-200**
Pb	(50-500)*	100-1000**
Zn	(150-450)*	300-600**

*En función del pH del suelo

** En función del país considerado

9.8.1 Resultados

Salinas da Troncalhada

Os resultados das análises químicas obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) nas lamas provenientes do cristalizador das salinas da Troncalhada (antes da safra), com referências 1-0 P/63, 1-0 R/63 e após a safra com referências 1-1P/63, 1-1 R/63, constam na Tabela 9.13.

Tabela 9.13 – Análise química (teores de elementos traço, em ppm) efectuada nas amostras de lama com referências 1-0 P/63, 1-0 R/63 (antes da safra), 1-1P/63 e 1-1 R/63 (após a safra).

	1-0P/63	1-0R/63	1-1P/63	1-1R/63
Sc	4,90	0,00	6,70	3,30
V	58,90	34,30	68,40	46,00
Cr	165,10	53,60	60,60	45,60
Mn	244,40	161,00	184,20	154,30
Co	5,80	0,00	7,80	0,00
Ni	19,20	8,40	19,80	10,30
Cu	15,70	8,10	16,20	7,10
Zn	74,20	39,70	80,90	48,40
Ga	15,20	12,30	17,90	13,80
Ge	0,00	0,00	0,00	0,00
As	6,60	0,00	7,30	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Br	426,20	10,90	193,40	15,90
Rb	150,90	161,30	167,20	168,70
Sr	92,20	78,80	89,80	73,90
Y	20,10	8,30	19,80	8,90
Zr	256,00	146,40	200,40	145,90
Nb	14,20	9,90	14,50	10,80
Mo	2,40	0,00	4,30	1,10
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	8,30	9,10	9,70	8,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00
Te	0,00	0,00	0,00	0,00
I	13,00	0,00	16,10	0,00
Cs	15,90	16,50	16,40	14,70
Ba	321,70	340,00	345,30	356,40
La	33,60	18,10	33,80	13,80
Ce	66,40	31,80	56,20	23,00
Nd	29,10	14,10	25,90	13,10
Sm	0,00	0,00	7,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00
Hf	6,00	0,00	0,00	0,00
Ta	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,00	0,00	0,00	5,30
Tl	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	26,80	19,50	38,40	24,30
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00
Th	17,60	7,90	14,90	8,50
U	3,50	2,40	5,30	2,50

Salinas de Santiago da Fonte

Os resultados relativos às análises químicas efectuadas nas lamas provenientes de Santiago da Fonte foram, anteriormente, referidos neste capítulo.

9.8.2 Avaliação

De acordo com a bibliografia consultada (Tabela 9.12 e Tabela 9.14), os valores da concentração de alguns elementos tóxicos ou que possam ser tóxicos, identificados e quantificados através dos diversos métodos de análise e equipamentos apresentados neste capítulo, situam-se dentro de limites aceitáveis para o objectivo pretendido. Mas, a toxicidade efectiva depende não apenas da concentração mas, essencialmente, da biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.

Tabela 9.14 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH, *in* Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro.

Parâmetro	$pH \leq 5,5$	$5,5 < pH \leq 7$	$pH > 7 (*)$
	mg/kg de matéria seca		
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2
Crómio	50	200	300

(*) Aplicável a solos onde se efectuem culturas com fins comerciais e destinadas unicamente ao consumo animal.

Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro - Regime jurídico da utilização agrícola das lamas de depuração e demais legislação regulamentar, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 86/278/CEE

Nota: Exemplos: o Al é um elemento tóxico e o Mn é um elemento potencialmente tóxico, e constam nas Tabelas das análises químicas de elementos maiores e menores efectuadas por FRX apresentadas neste capítulo (9). No entanto, nada vem referido na bibliografia consultada acerca da concentração limite destes elementos. Consideramos limitados os regulamentos publicados e consultados, facto

que mostra um hiato na Lei e a necessidade de regulamentar o sector do uso de lamas e peloides para fins terapêuticos.

9.9 Quantificação da matéria orgânica

A percentagem em massa aproximada da matéria orgânica existente nas amostras com referências TQ e LSS foi determinada da seguinte forma:

Inicialmente foi pesado um cadinho de porcelana. De seguida no cadinho foi colocada uma amostra de lama e o conjunto foi colocado numa estufa a 110°C durante tempo suficiente para a lama ficar seca (por perda da água livre e da água higroscópica) tendo sido avaliada a massa respectiva depois da temperatura do cadinho ter baixado até à temperatura ambiente. Depois o cadinho + amostra de lama seca foi colocado num forno a 350°C (acima desta temperatura começa a ocorrer a perda da água estrutural dos minerais argilosos) durante 3 horas e findo este período fez-se nova pesagem depois da temperatura do cadinho ter baixado até à temperatura ambiente.

Estas operações foram repetidas 3 vezes; o resultado final foi a média dos 3 resultados então obtidos; a massa foi expressa em gramas.

A obtenção do teor, expresso por percentagem em peso, da matéria orgânica fez-se de acordo com a expressão:

$$\frac{(\text{Peso do Cadinho} + \text{lama seca a } 110^{\circ}\text{C}) - (\text{peso do cadinho} + \text{lama queimada a } 350^{\circ}\text{C})}{(\text{Peso do Cadinho} + \text{lama seca a } 110^{\circ}\text{C}) - \text{peso do cadinho}} \times 100$$

O teor de matéria orgânica estimado nas lamas TQ foi cerca de 3,00% em massa e, o teor de matéria orgânica estimado nas lamas LSS foi cerca de 3,43% em massa.

Nota: Os teores de matéria orgânica são aproximados, porventura excessivos, porque existem minerais e compostos não orgânicos presentes na lama que à temperatura a que foi feita a queima podem contribuir para o aumento da perda de peso e, portanto, para o aumento da percentagem virtual de matéria orgânica. Referem-se como exemplos a montmorilonite (mineral argiloso do grupo das esmectites) cuja água zeolítica (intercalada na estrutura cristalina) é perdida entre 250-300°C e os hidróxidos de ferro pouco cristalinos, cuja água é perdida no intervalo de temperaturas referido, minerais que sabemos estar presentes nas lamas estudadas, ainda que em teores reduzidos.

9.10 Estudo dos compostos orgânicos existentes na lama das salinas de Santiago da Fonte

9.10.1 Introdução

O estudo dos compostos orgânicos existentes na lama TQ e LSS tem, como objectivo principal, mostrar se estes dois lotes de lama, provenientes das salinas de Santiago da Fonte, reúnem características específicas função dos compostos orgânicos presentes que possam ser favoráveis a uma eventual utilização com fins terapêuticos e/ou cosméticos. Para este propósito foi solicitada a colaboração nas investigações levadas a efeito de especialistas do Grupo de Química Orgânica da Unidade de Investigação Química Orgânica, Produtos Naturais e Agro-alimentares (QOPNA) do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Há poucos estudos versando a avaliação dos compostos orgânicos em peloides/lamas, tendo em vista fins terapêuticos ou cosméticos. Entre eles salienta-se o trabalho de Suárez *et al.* (2011) relativo ao peloide de San Diego, em Cuba, o qual serviu de referência para o estudo que pretendíamos fazer.

9.10.2 Materiais e métodos

Segundo Gomes *et al.* (2013a), a lama TQ precisou de ser liofilizada durante 24 horas. Os constituintes orgânicos das lamas foram extraídos utilizando o método de Soxhlet, com diversos solventes de diferentes polaridades. Todos os extractos obtidos foram analisados por Cromatografia de Gás-Espectrometria de Massa (GC-MS).

De acordo com Gomes *et al.* (2013a) a metodologia adoptada está representada no esquema, seguidamente apresentado na Fig.9.24.

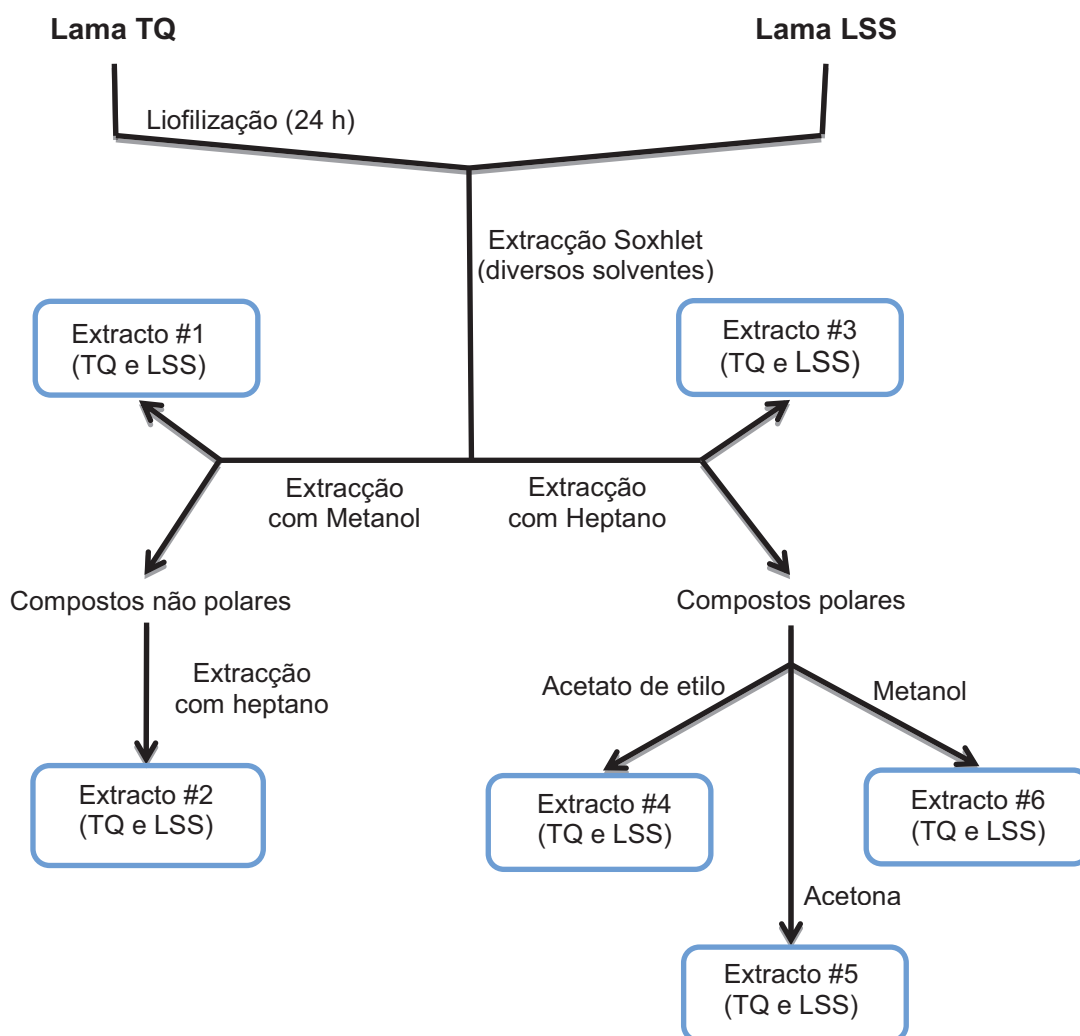


Fig.9.24 – Esquema representando a metodologia adoptada para a determinação dos compostos orgânicos presentes nas lamas estudadas.

9.10.3 Resultados e avaliação

A identificação dos compostos orgânicos existentes nas lamas TQ e LSS, mais precisamente presentes nos extratos obtidos, foram agrupados, de acordo com a classe química dos compostos (Tabelas 9.15 e 9.16).

Tabela 9.15 - Compostos orgânicos presentes nos extractos de lama TQ.

Alcanos de cadeia longa	Alcenos de cadeia longa
Decano	1- Tetradeceno
Heneicosano	1- Hexadeceno
Docosano	1-Octadeceno
Tricosano	1-Deceno
2- Heptacosano	1-Tetradeceno
Dodocosano	1-Hexadeceno
Metil-docosano	1- Cloro-octadeceno

Ésteres de cadeia longa	Ftalatos
Palmitato de Metilo	Ftalato de metilo
Estereato de Metilo	Ftalato de <i>iso</i> -octilo
Araquidato de Metilo	Ftalato de 2-metoxipropilo
Behenato de Metilo	Ftalato de <i>iso</i> -butilo
Docosonoato de Metilo	

Outros compostos aromáticos
3-(3,5-di- <i>terc</i> -butil-4-hidroxifenil) propanoato de metilo
3-hidroxi-4-nitrofenil

Tabela 9.16 - Compostos presentes nos extractos de lama LSS.

Alcanos de cadeia longa	Alcenos de cadeia longa
Nonocosano	Tetradeceno
Octadecano	9-Octadeceno
2-Metil-octadecano	Ciclotetradeceno
Eicosano	2-Metil-octadeceno
Ciclopentano	1- Cloro-octadeceno
Tetracosano	
Pentacosano	
Hexacosano	
Heneicosano	

Ésteres de cadeia longa	Ácidos carboxílicos
Meristato de metilo	Ácido dodecanóico
Palmitato de metilo	
Estereato de metilo	
Behenato de metilo	
Lignocerato de metilo	
Cerotato de metilo	
Docosonoato de metilo	

Ésteres de cadeia longa	Outros compostos aromáticos
Ftalato de <i>iso</i> -octilo	2-fenil-propano
Ftalato de 2-metoxipropilo	
Ftalato de <i>iso</i> -butilo	

Verifica-se que,

Os principais compostos orgânicos não polares identificados nas extracções das duas amostras TQ e LSS foram alcanos de cadeia longa (C10-C21) e de alguns ésteres de cadeia longa. A origem destes compostos pode ser atribuída à degradação de plantas ou a subprodutos da acção microbiana (Curri *et al.*, 1997). Também foi encontrado algum enxofre elementar nas extracções.

Nos extractos dos compostos polares, foi possível identificar ésteres que podem derivar de ácidos gordos lineares e substituídos, cicloalcenos, alcanos de

cadeia longa e cetonas. Estes compostos também podem ser provenientes da degradação de plantas ou de subprodutos da acção microbiota (Curri *et al.*, 1997).

Em todos os extractos, foi possível identificar ftalatos e outros compostos aromáticos. Não é fácil atribuir a sua origem; no entanto, os ftalatos são, rotineiramente, identificados em amostras ambientais. Estes compostos são de origem sintética, estando o seu grau de toxicidade, actualmente, em discussão (Oros & David, 2002).

Os mecanismos envolvidos nos efeitos terapêuticos da peloterapia ainda estão em estudo, no entanto, é possível afirmar que alguns compostos orgânicos e inorgânicos são os responsáveis pelos efeitos terapêuticos dos peloides, incluindo a possibilidade de sinergismo entre eles (Odabasi & Gul, 2007).

Nas salinas de Santiago da Fonte foram encontrados alguns compostos orgânicos que podem ser responsáveis pelos efeitos terapêuticos desta lama. Por exemplo: os alcanos de cadeia longa pelo efeito que têm na conservação da humidade, na adsorção de toxinas e efeitos anti-inflamatórios, assim como poderem influenciar, fortemente, as propriedades fitoquímicas desta lama (Asinger, 1959).

Os ésteres de cadeia longa encontrados podem derivar de ácidos gordos, tendo sido relatado que possuem actividade biológica anti-oxidante, bem como, propriedades analgésicas e anti-inflamatórias e anti-neoplásicos (Asinger, 1959).

Capítulo 10

Desenvolvimento de formulações contendo lama das salinas de Santiago da Fonte, em Aveiro, para aplicações dermatoterapêuticas e dermocosméticas

10.1 Introdução

Foram desenvolvidas formulações contendo lama refinada e dessalinizada (LSS), às quais foram aplicados métodos “standard” para avaliação de propriedades relevantes, tendo em vista a sua eventual utilização em dermatoterapêutica e dermocosmética.

10.2 Materiais e métodos

Após refinação e beneficiação as lamas foram secas e esterilizadas em três ciclos de uma hora a 180°C em estufa, no Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto.

Preparação das formulações

Após vários estudos optou-se pela seguinte formulação base:

Gelificante PFC[®] 1,3%; Trietanolamina 2,0%; Propilenoglicol 5,0%; Kathon[®] CG 0,1%; Fenonip 0,1%; Aloé Vera 5,0%; Água purificada (FP9, 2008) q.b.p. 100%.

Esta formulação é um gel hidrófilo e a sua preparação consistiu em dissolver na água o Fenonip, o Kathon[®] CG, o propilenoglicol e o aloé vera, seguindo-se a adição lenta desta mistura ao agente gelificante PFC[®], mediante agitação moderada. Posteriormente foi adicionada a trietanolamina lentamente, obtendo-se um gel transparente.

A esta formulação base foi adicionada lama (LSS) nas concentrações de 4%, 5%, 6% e 10%, procedendo-se depois à homogeneização das misturas resultantes no misturador Cito-ungator[®] Microcaya (Germany) (Fig.10.1).



Fig.10.1 - Homogeneização das formulações contendo lama, utilizando o misturador Cito-ungator® Microcaya (Germany).

As formulações obtidas com as concentrações de lama antes referidas foram acondicionadas em boiões e armazenadas por um período de 30 dias à temperatura ambiente para observação da sua estabilidade física.

Ensaio reológico das formulações

A palavra reologia deriva do vocabulário grego, que significa: rheo = deformação, logia = ciência ou estudo.

A reologia refere-se ao estudo das propriedades de fluxo e de deformação dos materiais semissólidos e líquidos, constituindo um ramo integrante da física, da fisiologia e da área farmacêutica.

Lee *et al.*, (2009) consideram, que as propriedades de fluxo podem influenciar quaisquer etapas do processo de desenvolvimento farmacêutico, tais como o enchimento, a mistura, a embalagem e a remoção do recipiente de acondicionamento antes da aplicação no local de acção e, ainda, definem o comportamento *in vivo*. Além disso, as medidas reológicas fornecem informação acerca da estabilidade física das preparações. A estabilidade física duma formulação é fundamental para o controlo da sua qualidade, da aceitação por parte dos consumidores e da eficácia da mesma (*in Corrêa et al.*, 2005).

Para o estudo reológico das formulações desenvolvidas foi usado um viscosímetro rotativo da marca Brookfield, modelo DV-E 230 (Alemanha) (Fig.10.2).



Fig.10.2 - Viscosímetro rotativo, da marca Brookfield, modelo DV-E 230 (Alemanha).

A viscosidade de um fluido pode ser descrita como a sua resistência ao fluxo ou movimento. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta.

Na Fig. 10.3 estão representados os tipos de comportamento reológico: reoespessante ou dilatante, newtoniano e reofluidificante ou pseudoplástico.

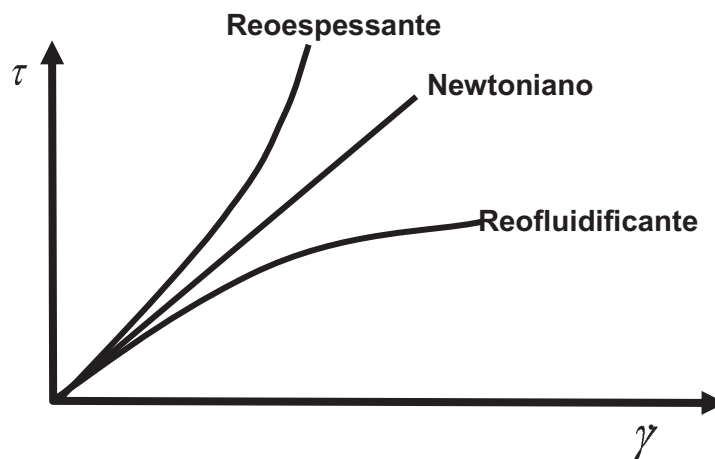


Fig.10.3 - Representação gráfica da tensão de corte (τ) vs razão ou velocidade de corte (γ) de alguns comportamentos reológicos.

A tixotropia é a propriedade reológica em que as variações da viscosidade são reversíveis e dependentes do tempo. Neste caso, verifica-se uma diminuição da viscosidade com o tempo. O comportamento oposto à tixotropia é a anti-tixotropia, propriedade na qual os materiais tornam-se mais viscosos com a duração das forças aplicadas (Lee *et al.*, 2009).

Avaliação da textura das formulações

A textura corresponde às características físicas percebidas pelo sentido do tacto que estão relacionadas com a deformação, provocada por uma força e que são medidas em termos de força, distância e tempo (Krambeck, 2009).

As preparações destinadas à aplicação tópica devem exibir certas propriedades mecânicas, como a facilidade de aplicação e aderência à pele..

Sobre este assunto, Jones *et al.* (1997) refere que a firmeza está relacionada com a capacidade de remover o produto do recipiente de acondicionamento, assim como, com a facilidade de aplicação do mesmo sobre o substrato. Esta característica é definida como a força que é necessária para que seja atingida uma determinada deformação. De acordo com o mesmo autor, a adesividade refere-se às propriedades adesivas da formulação, sendo definida como o trabalho necessário para vencer as forças atractivas entre a superfície do produto e a superfície da sonda, com a qual a amostra entra em contacto.

A análise da textura foi realizada de acordo com a metodologia seguinte: no teste de penetração, a sonda penetra na amostra com uma determinada velocidade e profundidade pré-definida, retornando, posteriormente, para uma posição pré-determinada, mais elevada e fora da amostra.

Para o estudo da textura foi utilizado o texturómetro da marca Stable Micro Systems, modelo TA- XT2i (U.K), com o qual foram avaliados os parâmetros de textura (firmeza e adesividade) (Fig.10.4).

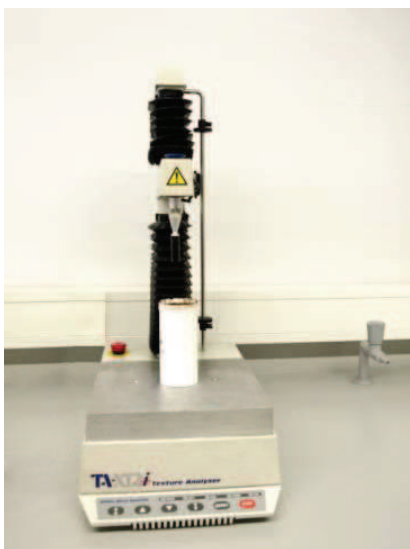


Fig. 10.4 - Texturómetro Stable Micro Systems TA- XT2i (U.K.).

10.3 Resultados e discussão

No que diz respeito às formulações (Fig.10.5), após 30 dias de armazenamento, verificou-se que a estabilidade física se manteve inalterada no caso das formulações contendo 4%, 5% e 6% de lama (LSS). Para concentrações de lama superiores verificou-se uma diminuição significativa da viscosidade, como se pode verificar no gráfico da Figura 10.6, referente ao comportamento reológico das formulações. Pela análise do gráfico, pode também verificar-se que as formulações apresentaram comportamento reofluidificante e com ligeira tixotropia, à excepção da formulação com 10% de lamas, pois neste caso, a curva ascendente e a curva descendente são praticamente sobreponíveis.



Fig. 10.5 - Formulação contendo 5% de lama (LSS).

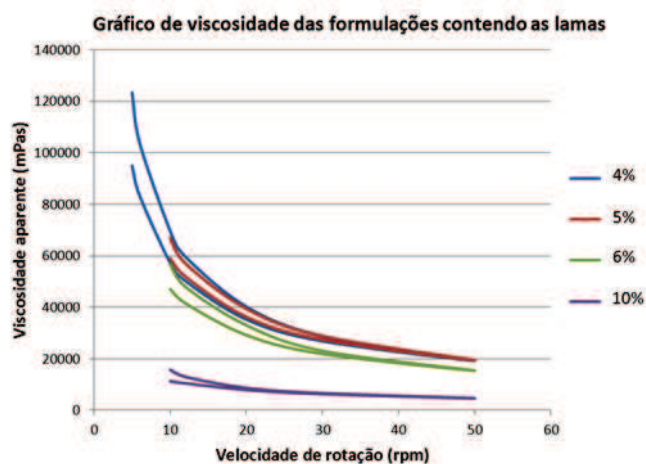


Fig.10.6 – Reogramas das formulações contendo lama (LSS).

Na Figura 10.7 está representado o gráfico relativo à avaliação da força máxima ($F_{m\acute{a}x}$) correspondente à firmeza (sentido positivo) e na Figura 10.8 está o gráfico que mostra os valores da área negativa correspondente à adesividade dos produtos analisados.

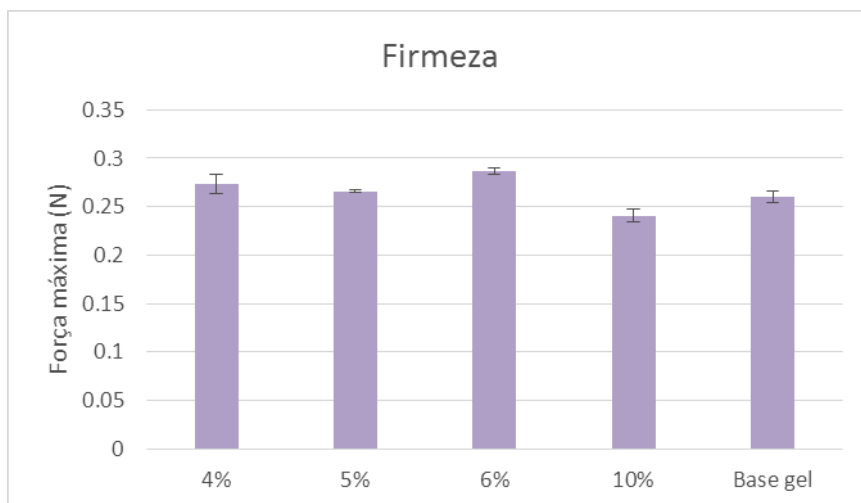


Fig.10.7 - Avaliação da firmeza das formulações contendo lama (LSS).

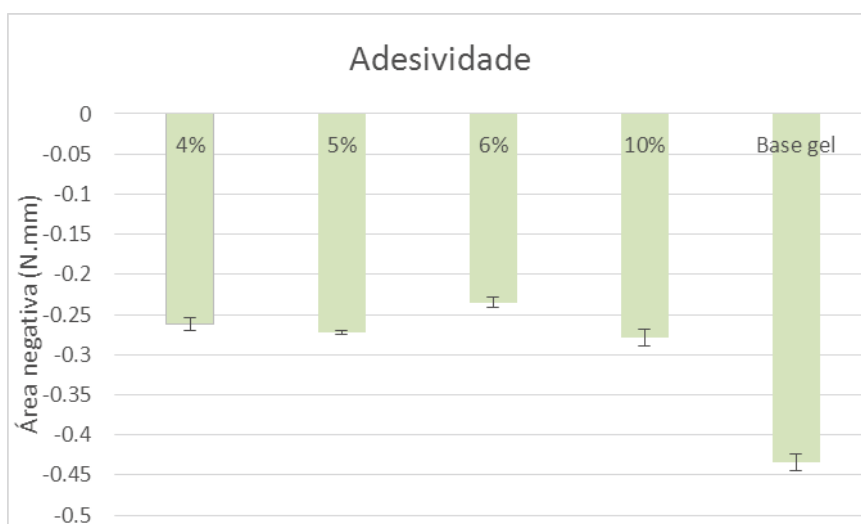


Fig. 10.8 - Avaliação da adesividade das formulações contendo lama (LSS).

Como se pode verificar pela análise do gráfico da Fig. 10.7, todas as formulações apresentaram maior firmeza que a base gel, à excepção da formulação com 10% de lama. Estes resultados estão de acordo com os obtidos relativamente à viscosidade, confirmando a ocorrência de uma certa instabilidade da formulação contendo uma percentagem mais elevada de lama. Este resultado deve-se provavelmente ao facto de persistirem alguns vestígios de sal numa concentração que poderá interferir na estrutura tridimensional do gel, fazendo com que ocorra uma diminuição da respectiva consistência. Relativamente à adesividade, a base gel apresentou valores significativamente mais elevados que as formulações contendo lama, o que é indicativo da interferência da lama na adesividade do polímero gelificante.

10.4 Avaliação

A detecção e quantificação de microrganismos patogénicos nas lamas dessalinizadas e beneficiadas (LSS) exigiu a esterilização das mesmas. Seguidamente foram desenvolvidas formulações tendo em vista a eventual utilização das lamas/peloides em dermatoterapêutica e dermocosmética.

Para concentrações de lama 4%, 5% ou 6% as formulações apresentaram-se em perfeitas condições em termos de estabilidade física, como comprovam os ensaios de viscosidade e textura (firmeza e adesividade) realizados.

Para concentrações superiores aos valores referidos verificou-se que começou a ocorrer alguma instabilidade física.

A base utilizada para incorporação das lamas em concentrações inferiores a 10% revelou-se bastante satisfatória face aos resultados obtidos com os ensaios efectuados.

As análises microbiológicas realizadas nas formulações desenvolvidas com as lamas refinadas, dessalinizadas e esterilizadas termicamente, tendo em vista a eventual utilização em dermatoterapêutica e dermocosmética, revelaram ainda a existência de bactérias patogénicas.

Apesar da dessalinização parcial das lamas verificou-se que a estrutura tridimensional do gel foi, novamente, afectada pelos teores de sais residuais presentes, originando a liquefacção do produto ao fim de 30 dias.

Este facto e, ainda, a dificuldade de garantir a estabilidade física e microbiológica após esterilização do produto acabado, levou-nos a reconsiderar a estratégia previamente definida e a implementar a seguinte metodologia:

- 1) Preparação de formulação ou peloide extemporâneo constituído por lama (LSS) esterilizada num estado de desidratação o mais completo possível mas, ainda trabalhável;
- 2) Adição de água enriquecida em elementos químicos funcionais (por exemplo, S e Mg, de sulfatos de magnésio precipitados e extraídos da água do cristalizador), devidamente esterilizada, em conformidade com o procedimento proposto por Gomes *et al.* (2014).

Capítulo 11

Microbiologia

11.1 Introdução

Otto & Haydel (2013) identificaram numa mistura de argilas actividade antibacteriana *in vitro* relativa a um espectro de bactérias patogénicas, demonstrando ainda que determinada concentração iónica de uma espécie específica (Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) é responsável pela actividade antibacteriana e que o pH não é o principal responsável pela morte de certas bactérias como se admitia.

Antes, outros autores (Williams & Haydel, 2010 e Williams *et al.*, 2011) já tinham investigado experimentalmente as propriedades bactericidas de certas argilas naturais sobre certos tipos de bactérias, tendo identificado nas argilas estudadas especificidades químicas comuns, por exemplo, a presença de Fe^{2+} , cuja solubilidade e oxidação para Fe^{3+} justificaria o efeito bactericida.

Em 1998 é publicada a Norma Cubana relativa aos peloides, a título experimental, a qual deveria, inicialmente, estar em vigor durante um ano, ou seja, até final do ano de 1999. No entanto a dita Norma, mantém-se em vigor ainda que com algumas actualizações.

A Norma Cubana (1998) com o título “Peloides: Especificaciones” responde à necessidade de se estabelecerem os requisitos dos peloides, tendo em conta que se destinam para fins terapêuticos e cosméticos, e de se avaliarem os requisitos de qualidade estabelecidos pelas autoridades sanitárias e mineiras do país.

No ponto 8.3, da citada Norma, estão especificados os seguintes requisitos microbiológicos: “*Los peloides deberán ser de calidad tal que no representen un riesgo para la salud (ausencia de microorganismos patógenos) y se ajustaran a los requisitos microbiológicos siguientes*”:

“Para las muestras de peloides”:

Coliformes fecales	< 0.2 NMP / gps
Estreptococos fecales	< 0.2 NMP / gps
<u>Clostridium perfringens</u>	< 0.2 NMP / gps
<u>Pseudomonas aeruginosa</u>	ausencia
<u>Staphylococcus aureus</u>	ausencia

<u>Salmonella</u>	ausencia
Conteo de mohos y levaduras	< 10UFC / g

Para las muestras de água

Coliformes fecales	< 2 NMP / 100 ml
Estreptococos fecales	< 2 NMP / 100 ml
<u>Clostridium perfringens</u>	< 3 NMP / 100 ml
<u>Pseudomonas aeruginosa</u>	< 2 NMP / 100 ml

Sobre o *Clostridium perfringens*, em particular por existir nas lamas das salinas de Aveiro, anteriormente conhecido por *Clostridium welchii*, é uma bactéria em forma de bastão, anaeróbica e formadora de esporos.

C. perfringens está omnipresente na natureza podendo ser encontrado como um componente normal da vegetação apodrecida, em sedimentos marinhos, no trato intestinal de seres humanos, de outros vertebrados e de insectos e, ainda no solo. Esta bactéria pode causar enterite, quando presente nos alimentos contaminados, e gangrena gasosa quando afecta feridas expostas e cirúrgicas. O período de incubação regula entre 6 e 24 horas (*in* http://pt.wikipedia.org/wiki/Clostridium_perfringens).

Neste tipo de bactérias a formação de esporos ocorre quando as bactérias estão localizadas num ambiente que ameaça a sua sobrevivência. O esporo é uma capa que protege a bactéria e é responsável pela resistência ao ataque dos agentes físicos e químicos da esterilização e desinfecção. Na fase esporulada, as bactérias não realizam actividade biossintética e reduzem a sua actividade respiratória. Também não ocorre, nesta fase, a multiplicação e crescimento bacteriano. As bactérias podem permanecer vivas na forma de esporos durante anos, se mantidas a temperaturas usuais e em estado seco. Entretanto, assim que o ambiente se torna favorável, os esporos podem voltar a reproduzir-se e a multiplicar-se (*in* http://pt.wikipedia.org/wiki/Esporo_bacteriano).

Também Pita (2006) tece considerações sobre a importância do uso racional e do manuseamento adequado dos peloides, de acordo com as normas sanitárias vigentes, acentuando a necessidade de ser garantido um controlo sanitário para assegurar que os peloides sejam seguros (inócuos), para prática médica e cosmetologia.

Muito recentemente, Aitmukhanovich *et al.* (2014) publicaram um trabalho no qual é apresentada a avaliação microbiológica efectuada em lamas do depósito de Kossor, no lago Alakol, tendo em vista o seu uso com fins terapêuticos.

Também no Casaquistão, Suraganova *et al.* (2014) pesquisaram as características sanitárias e microbiológicas das lamas terapêuticas do depósito de Kossor, em Almaty, tendo como propósito dar fundamento científico à construção de Resorts sazonais de saúde especializados e Spas que utilizam as lamas investigadas.

E, nestes dois trabalhos os autores concluem que as lamas cumprem as normas sanitárias vigentes no país, pelo que, podem ser usadas.

11.2 Materiais e métodos

As lamas objecto do nosso estudo sendo provenientes de um ambiente hipersalino, como anteriormente foi referido, são constituídas por material argiloso que incorpora silte, areia, bioclastos, matéria orgânica e gás (H_2S , entre outros) e, têm uma actividade microbiológica permanente.

Relembremos as referências usadas: lamas tal e qual (LTQ) ou seja lamas que não foram manipuladas e beneficiadas; lamas com sal (LCS), lamas que foram manipuladas e beneficiadas utilizando água proveniente da salina; e lamas sem sal (LSS), lamas que foram manipuladas e beneficiadas utilizando água doce para as dessalinizar.

Devido à inexistência em Portugal de normas microbiológicas aplicáveis aos peloides naturais, as lamas e a água da salina colhidas durante a safra foram submetidas a análises microbiológicas em conformidade com o Regulamento (CE) Nº1441/2007 de 5 Dezembro 2007, com o Guia do “*Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for the testing of cosmetic substances and their safety evaluation, 8th revision, N° SCCS/1501/12*” e com o Programa de Vigilância Sanitária em Estabelecimentos Termiais produzido pelo Departamento de Saúde Pública da ARS (Portugal).

As análises microbiológicas efectuadas nas lamas e na água incluíram a detecção e quantificação dos microorganismos patogénicos. Os microorganismos foram avaliados na lama e na água hipersalina no Laboratório A3 localizado em Ílhavo (Tabelas 11.1 e 11.2).

Tabela 11.1 - Parâmetros analisados na lama das salinas de Santiago da Fonte.

Ensaio	Método
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de Bactérias Halófilas	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de Bolores e Leveduras	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i>	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de <i>Escherichia coli</i>	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de Estafilococos Coagulase Positiva	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Contagem de Microrganismos a 30°C	MI
⁽¹⁾⁽⁴⁾ Pesquisa e Quantificação de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MI

MI – Método interno

Tabela 11.2 - Parâmetros analisados na água hipersalina proveniente das salinas de Santiago da Fonte.

Ensaio	Método
Bactérias Coliformes (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.002.04 (ISO 9308-1:2000, HPA W2)
⁽¹⁾⁽⁴⁾ <i>Candida albicans</i> (Pesquisa)	MI
<i>Clostridium Perfringens</i> (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.001.06 (EPA/600/R-95/178:1996)
Enterococos (Pesquisa e quantificação)	ISO 7899-2:2000
<i>Escherichia coli</i> (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.002.04 (ISO 9308-1:2000, HPA W2)
⁽¹⁾ Estafilococos Totais (Pesquisa e quantificação)	NP 4343:1998
Número colônias a 22°C (Pesquisa e quantificação)	ISO 6222:1999
Número colônias a 36°C (Pesquisa e quantificação)	ISO 6222:1999
⁽¹⁾ <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Pesquisa e quantificação)	EN ISO 16266:2006

MI – Método interno

Para testar o desenvolvimento de *Clostridium perfringens* em amostras de lama foram usadas Células vegetativas.

Foram efectuadas diversas análises microbiológicas em diferentes períodos na água existente no cristalizador das salinas de Santiago da Fonte e na água armazenada.

Foram efectuadas diversas análises microbiológicas nas lamas amostradas em diferentes períodos; quer no seu estado natural, quer em lotes alternados de lamas beneficiadas (LCS e LSS), (Fig.11.1).



Fig.11.1 – Pormenor dos contentores com lamas (TQ, LCS e LSS) e da garrafa de água hipersalina, lamas e água que foram submetidas a análise microbiológica.

Numa fase posterior, tendo em vista a avaliação da eficácia de dois tipos de equipamentos usados para esterilizar as lamas, retiraram-se 6 amostras de lama beneficiada, 3 de LCS e 3 de LSS, tendo sido lotadas de acordo com o esquema apresentado na Figura 11.2.

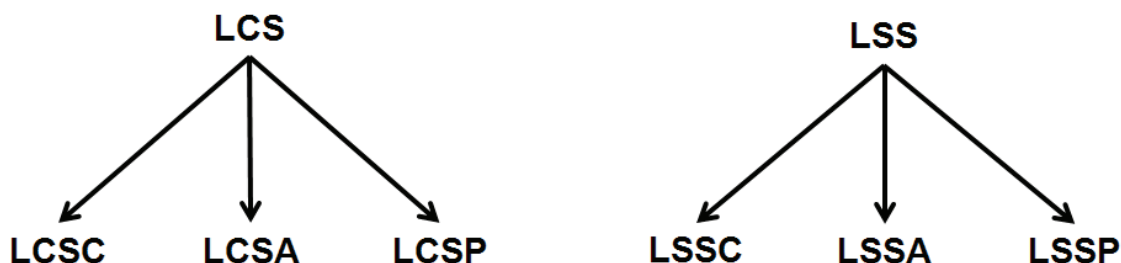


Fig. 11.2 - Esquema de amostragem das lamas para ensaios microbiológicos.

Legenda das referências da amostragem: **LCS** – Lama com sal; **LSS** – Lama sem sal; **LCSC** – Lama com sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação; **LCSA** – Lama com sal submetida a autoclave para esterilização; **LCSP** - Lama com sal submetida a pressão para esterilização; **LSSC** - Lama sem sal, para controlo, sem passagem por qualquer equipamento após refinação e beneficiação; **LSSA** – Lama sem sal tratada em autoclave para esterilização; **LSSP** - Lama sem sal submetida a pressão para esterilização.

Nota: As lamas LCSC e LSSC foram usadas para controlo.

As amostras com referências LCSA e LSSA foram colocadas num autoclave da marca Panasonic, modelo MLS-3751L, à pressão de 0,3MPa e temperatura 121°C e durante 20 minutos (Fig.11.3). Após o ensaio de esterilização as lamas foram, de imediato, fechadas no contentor usado para o efeito e armazenadas à temperatura ambiente (Fig.11.5).

As amostras com referência LCSP e LSSP foram previamente colocadas no interior de sacos específicos, devidamente, lacrados e, posteriormente, submetidas à pressão de 600MPa e à temperatura ambiente (18°C) por um período de 15 minutos, tendo sido utilizada água como fluido de pressurização à temperatura ambiente (18°C), num equipamento de marca Hiperbaric modelo 55 (Fig.11.4). Após o ensaio de esterilização as lamas foram, de imediato, armazenadas à temperatura de 4°C (Fig.11.6)

As amostras com referência LCSC e LSSC não foram submetidas a qualquer ensaio de esterilização nos equipamentos referidos, tendo permitido comparar os resultados obtidos antes e após a esterilização das lamas.

Finalmente, as 6 amostras foram analisadas microbiologicamente, de acordo com o Guia do “Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for the testing of cosmetic substances and their safety evaluation, 8th revision, Nº SCCS/1501/12”, cujos parâmetros avaliados são mais restritivos.



Fig.11.3 – Imagem de um Autoclave.



Fig.11.4 – Imagem de um equipamento de esterilização por pressão.



Fig.11.5 - Pormenor das lamas nos contentores após tratamento no autoclave.



Fig. 11.6 - Acondicionamento em mala térmica das lamas submetidas ao equipamento de esterilização por pressão para serem transportadas para o Laboratório de análise microbiológica.

11.3 Resultados dos estudos microbiológicos das lamas, antes da esterilização

As análises microbiológicas efectuadas na lama LTQ (Fig. 11.8) permitiram detectar e quantificar em unidades formadoras de colónias (ufc) por grama (g) as seguintes bactérias e colónias: *halófilas* $2,1E+3$ ufc/g; *Escherichia coli* $<10E+1$ ufc/g; *estafilococos coagulase positiva* $<10E+1$ ufc/g; colónias a 22°C $6,1E+3$ ufc/g e a 36°C $5,5E+3$ ufc/g.

As análises microbiológicas efectuadas na lama LSS permitiram detectar e quantificar em unidades formadoras de colónias (ufc) as seguintes bactérias e colónias: *halófilas* $2,1E+3$ ufc/g; *Escherichia coli* $<10E+1$ ufc/g; *estafilococos coagulase positiva* $<10E+1$ ufc/g; *pseudomonas aeruginosa* 0 ufc/g; colónias a 22°C $6,1E+3$ ufc/g e a 36°C $5,5E+3$ ufc/g (Fig.11.7) e microorganismos a 30°C $5,1E+4$ ufc/g.

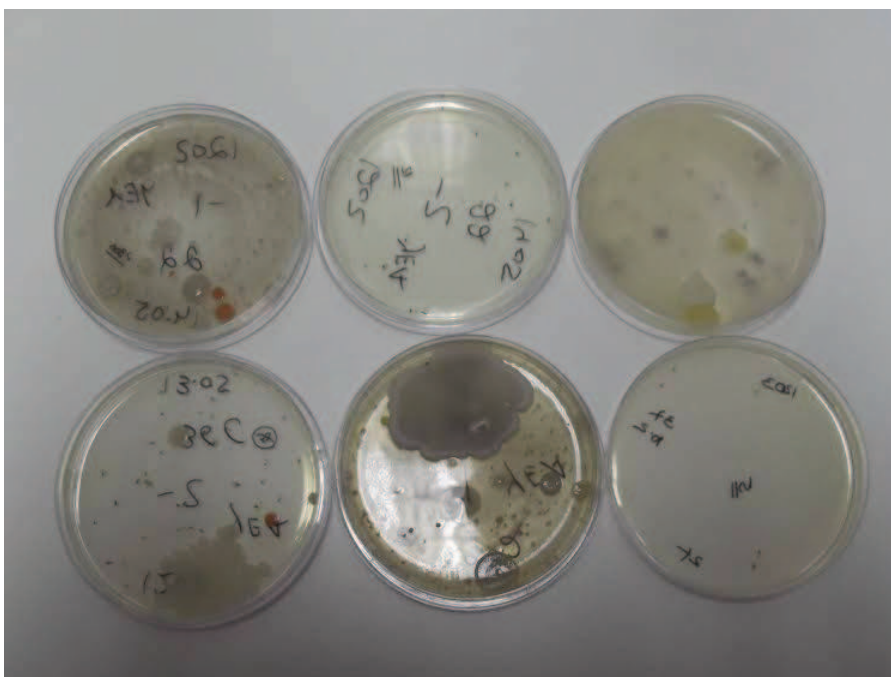


Fig.11.7 - Pormenor das colónias desenvolvidas numa caixa de Petri com meio de cultura. Análise microbiológica efectuada nas lamas das salinas de Santiago da Fonte.

A bactéria *Clostridium perfringens* foi detectada e quantificada nas lamas LTQ e LSS. Após a beneficiação das lamas (dessalinizadas), numa primeira análise, a redução da bactéria foi muito significativa, cerca de <10 ufc/g. No entanto, após a realização de um teste de desenvolvimento bacteriano, verificou-se um aumento muito acentuado da bactéria para $<4E+1$ ufc/g.

As análises efectuadas na água da salina proveniente do cristalizador e armazenada num depósito permitiram identificar e quantificar em unidades formadoras

de colónias (ufc) as bactérias e colónias seguintes: *Clostridium perfringens* <10ufc/100ml; *bactérias coliformes* <10ufc/100ml; *enterococos* <10ufc/100ml; *Escherichia coli* <10ufc/100ml; colónias a 22°C 59ufc/ml e a 36°C 69ufc/100ml.

Seguidamente apresentam-se os resultados, em tabelas, dos estudos microbiológicos efectuados nas lamas e na água, antes da esterilização (Tabelas 11.3 11.4, 11.5 e 11.6).

Tabela 11.3 - Análise microbiológica da lama TQ da salina, antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.

Análise Microbiológica	Resultado	Unidades	Método
# Nº de Colónias a 22°C	1,2E+3	UFC/g	MI
# Nº de Colónias a 36°C	3,5E+3	UFC/g	MI
# Bactérias coliformes	<1E+1	UFC/g	MI
# Clostridium Perfringens	<1E+1	UFC/g	MI
# Streptococos fecais	<1E+1	UFC/g	MI
# Pseudomonas aeruginosa	<1E+2	UFC/g	MI
# Halófilas	2,1E+4	UFC/g	MI

Tabela 11.4 - Análise microbiológica da lama sem sal (LSS), antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.

Análise Microbiológica	Resultado	Unidades	Método
# Nº de Colónias a 22°C	6,1E+3	UFC/g	MI
# Nº de Colónias a 36°C	5,5E+3	UFC/g	MI
# Bactérias coliformes	<1E+1	UFC/g	MI
# Clostridium Perfringens	<1E+1	UFC/g	MI
# Streptococos fecais	<1E+1	UFC/g	MI
# Pseudomonas aeruginosa	<1E+1	UFC/g	MI
# Halófilas	2,1E+3	UFC/g	MI

UFC - Unidades Formadoras de Colónias
VP - Valor Paramétrico

SAA - Sem Alteração Anormal
MI - Método Interno

VL - Valor Limite
VR - Valor recomendado

Tabela 11.5 - Teste de desenvolvimento de *Clostridium perfringens* numa amostra de lama TQ, antes da esterilização.

Amostra: Lamas			
Identificação: Amostra Natural			
Recolha: Cliente			
Recolha: 10-05-2012		Início Ensaio: 10-05-2012	
Recepção: 10-05-2012		Final Ensaio: 24-05-2012	
Análise Microbiológica	Resultado	Unidades	Método
# Teste de desenvolvimento microbiano (C. perfringens)	<4,0E+1	UFC/g	MI

Tabela 11.6 - Água da salina, antes da esterilização, com indicação dos microorganismos patogénicos.

Amostragem em: 23-09-2013		Receção: 23-09-2013	Início Ensaio: 24-09-2013	Final Ensaio: 27-09-2013
Parâmetro	Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL
Análises Microbiológicas				
¹⁶⁾ Bactérias Coliformes (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.002.04 (ISO 9308-1:2000, HPA W2) / Membrana filtrante	<10	ufc/100mL	---
¹⁶⁾ <i>Clostridium Perfringens</i> (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.001.06 (EPA/600/R-95/178:1996) / Membrana filtrante	<10	ufc/100mL	---
¹⁶⁾ Enterococos (Pesquisa e quantificação)	ISO 7899-2:2000 / Membrana filtrante	<10	ufc/100mL	---
¹⁶⁾ <i>Escherichia coli</i> (Pesquisa e quantificação)	PTM-AG.002.04 (ISO 9308-1:2000, HPA W2) / Membrana filtrante	<10	ufc/100mL	---
¹⁶⁾ Número colónias a 22°C (Pesquisa e quantificação)	ISO 6222:1999 / Incorporação	10	ufc/mL	---
¹⁶⁾ Número colónias a 36°C (Pesquisa e quantificação)	ISO 6222:1999 / Incorporação	30	ufc/mL	---
Legenda:		Apreciação:		
UFC - Unidades Formadoras de Colónias				
SAA - Sem Alteração Anormal				
NE - Número Estimado				
MI - Método Interno				
x - O valor apresentado não cumpre com o estabelecido na especificação				
* - Microrganismo presente mas em número inferior ao indicado.				
LD- Limite de Detecção		Observações:		
SMEWW- "Standard Methods of Examination of Water and Waste Water", 21ª Ed.				
VL - Valor Limite				

11.4 Resultados dos estudos microbiológicos das lamas, após esterilização

Pormenor de culturas de bactérias em tubos de ensaio (Fig.11.8)



Fig.11.8 - Lamas, cultura de bactérias em tubos de ensaio, a turbação do meio de cultura é indicador do crescimento bacteriano, sentiu-se um odor bastante intenso, típico de *Clostridium perfringens*.

Nas Tabelas 11.7, 11.8, 11.9, 11.10, 11.11 e 11.12 constam os boletins dos ensaios microbiológicos e os resultados das análises efectuadas nas amostras usadas para verificar a eficiência da esterilização tendo em conta os dois tipos equipamentos de esterilização usados.

Tabela 11.7 - Análise microbiológica da lama LSSTQ, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:				
Lama Controlo S/ Sal Temp. Ambiente				
Amostragem em: 07-05-2014		Recepção: 08-05-2014		Início Ensaio: 09-05-2014
Final Ensaio: 19-05-2014				
Parâmetro Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL	
Análises Microbiológicas				
¹¹³⁴² Contagem de Bactérias Halófilas MI / ---	>3,0E+4	ufc/g	---	
¹¹³⁴² Contagem de Bolores e Leveduras MI/ISO 16212:2008 / Espalhamento	1,8E+3	ufc/g	---	
¹¹³⁴² Contagem de <i>Clostridium perfringens</i> MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ---	< 1,0E+1	ufc/g	---	
¹¹³⁴² Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação	>3,0E+4	ufc/g	<1E+3	
¹¹³⁴² Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente	
¹¹³⁴² Pesquisa de Estafilococos Coagulase Positiva MI* (ISO 22718:2006) / ---	Ausente	em 1ml	Ausente	
¹¹³⁴² Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente	

Tabela 11.8 - Análise microbiológica da lama LCSTQ, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:				
Lama Controlo C/ Sal Temp. Ambiente				
Amostragem em: 07-05-2014		Recepção: 08-05-2014		Início Ensaio: 09-05-2014
				Final Ensaio: 19-05-2014
Parâmetro		Valor	Unidades	VL
Método de ensaio / Técnica analítica				
Análises Microbiológicas				
⁽¹¹³⁴²⁾ Contagem de Bactérias Halófilas		4,9E+2	ufc/g	---
MI / ---				
⁽¹¹³⁴²⁾ Contagem de Bolores e Leveduras		<1,0E+1	ufc/g	---
MI*ISO 16212:2008 / Espalhamento				
⁽¹¹³⁴²⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i>		< 1,0E+1	ufc/g	---
MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ---				
⁽¹¹³⁴²⁾ Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos		5,6E+3	ufc/g	<1E+3
MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação				
⁽¹¹³⁴²⁾ Pesquisa de <i>Escherichia coli</i>		Ausente	em 1g	Ausente
MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação				
⁽¹¹³⁴²⁾ Pesquisa de Estafilococos Coagulase Positiva		Ausente	em 1ml	Ausente
MI* (ISO 22718:2006) / ---				
⁽¹¹³⁴²⁾ Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i>		Ausente	em 1g	Ausente
MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação				

Tabela 11.9 - Análise microbiológica da lama LSSA, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:

Lama S/ Sal Autoclavada

Amostragem em: 07-05-2014	Recepção: 08-05-2014	Início Ensaio: 09-05-2014	Final Ensaio: 19-05-2014
Parâmetro Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL
Análises Microbiológicas			
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Bactérias Halófilas MI / ---	< 1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Bolores e Leveduras MI*ISO 16212:2008 / Espalhamento	NE1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i> MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ---	< 1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação	< 1,0E+1	ufc/g	<1E+3
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de Estafilococos Coagulase Positiva MI* (ISO 22718:2006) / ---	Ausente	em 1ml	Ausente
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente

Tabela 11.10 - Análise microbiológica da lama LCSA, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:

Lama C/ Sal Autoclavada

Amostragem em: 07-05-2014	Recepção: 08-05-2014	Início Ensaio: 09-05-2014	Final Ensaio: 19-05-2014
Parâmetro Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL
Análises Microbiológicas			
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Bactérias Halófilas MI / ---	< 1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Bolores e Leveduras MI*ISO 16212:2008 / Espalhamento	NE1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i> MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ---	< 1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹²⁴²⁾ Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação	< 1,0E+1	ufc/g	<1E+3
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de Estafilococos Coagulase Positiva MI* (ISO 22718:2006) / ---	Ausente	em 1ml	Ausente
⁽¹²⁴²⁾ Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente

Tabela 11.11 - Análise microbiológica da LSSP, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:			
Lama S/ Sal Refrigerada 550 MPa			
Amostragem em: 07-05-2014	Recepção: 08-05-2014	Início Ensaio: 09-05-2014	Final Ensaio: 19-05-2014
Parâmetro Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL
Análises Microbiológicas			
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Bactérias Halófilas MI / ...	1,3E+3	ufc/g	---
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Bolores e Leveduras MI/ISO 16212:2008 / Espalhamento	NE1,0E+1	ufc/g	---
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i> MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ...	< 1,0E+1	ufc/g	---
✗ ⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação	1,1E+4	ufc/g	<1E+3
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Estafilococos</i> Coagulase Positiva MI* (ISO 22718:2006) / ...	Ausente	em 1ml	Ausente
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente

Tabela 11.12 - Análise microbiológica da LCSP, após esterilização.

Descrição de amostra / Informação de amostragem:			
Lama C/ Sal Refrigerada 550Mpa			
Amostragem em: 07-05-2014	Recepção: 08-05-2014	Início Ensaio: 09-05-2014	Final Ensaio: 19-05-2014
Parâmetro Método de ensaio / Técnica analítica	Valor	Unidades	VL
Análises Microbiológicas			
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Bactérias Halófilas MI / ...	3,8E+2	ufc/g	---
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Bolores e Leveduras MI/ISO 16212:2008 / Espalhamento	NE2,0E+1	ufc/g	---
⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de <i>Clostridium perfringens</i> MI* (ISO 21149:2006, ISO 7932:2004) / ...	< 1,0E+1	ufc/g	---
✗ ⁽¹⁵⁸⁾ Contagem de Microrganismos aeróbios mesófilos MI* (ISO 21149:2006) / Incorporação	1,8E+4	ufc/g	<1E+3
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Escherichia coli</i> MI* (ISO 21150:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Estafilococos</i> Coagulase Positiva MI* (ISO 22718:2006) / ...	Ausente	em 1ml	Ausente
⁽¹⁵⁸⁾ Pesquisa de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> MI* (ISO 22717:2006) / Incorporação	Ausente	em 1g	Ausente

As análises microbiológicas efectuadas nas lamas com sal (LCS), de acordo com a norma referencial, detectaram um valor baixo de ufc/g de *Clostridium perfringens*, devido talvez, ao sal ser um inibidor do desenvolvimento de determinados tipos de bactérias. No entanto, estarão, possivelmente, presentes esporos de *Clostridium perfringens* que inviabilizam o uso deste material sem ser devidamente tratado e esterilizado.

Não foi procurada/analísada a existência de esporos mas, quando as lamas (LTQ, LCS e LSS) nas quais não foi detectada uma quantidade muito baixa da

bactéria *Clostridium perfringens* são colocadas num ambiente óptimo, a bactéria desenvolveu-se bastante. Não há garantias em termos sanitários porque quando estamos perante materiais contaminados por bactérias do tipo *Clostridium perfringens*, que são micro-organismos com grande resistência e que quando ameaçados formam esporos que podem permanecer em ambientes secos por vários anos, mas quando as condições são propícias reiniciam o desenvolvimento. Por este facto, este tipo de bactéria é difícil de erradicar quer, no corpo humano, quer nas lamas em estudo.

Verificou-se que, apenas, as lamas trabalhadas em autoclave preenchem os requisitos constantes nas normas referidas anteriormente.

11.5 Discussão / Avaliação

Pelo facto de terem sido identificados microorganismos patogénicos nas lamas TQ, LCS e LSS conclui-se que, para que o produto preencha os requisitos constantes no Regulamento (CE) N°1441/2007 de 5 Dezembro 2007, no Guia do “*Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for the testing of cosmetic substances and their safety evaluation*, 8th revision, N° SCCS/1501/12” e no Programa de Vigilância Sanitária em Estabelecimentos Termais do Departamento de Saúde Pública da ARS (Portugal), a lama dentro do contentor deve passar por um autoclave e, de imediato, o contentor deve ser selado.

De acordo com os resultados obtidos, esta metodologia é eficiente na esterilização das lamas. Após a abertura do contentor as lamas devem ser aplicadas, não devendo ser armazenadas. Elas poderão, possivelmente, ser colocadas no frigorífico mas por tempo nunca superior a dois dias após a abertura. Este é um ponto que deverá ser analisado e avaliado em trabalhos futuros.

O equipamento de esterilização por pressão não foi eficaz na erradicação dos microorganismos patogénicos. Espera-se que, em trabalhos futuros, alterando os parâmetros de pressão e período de tempo agora usados, possa ser conseguida a erradicação dos referidos microorganismos. O equipamento referido poderá ser uma opção para o objectivo presente, no entanto, o uso desta metodologia obriga que a temperatura de armazenamento seja aproximadamente de 4°C.

Do ponto de vista do mercado para uma eventual distribuição e exposição dos produtos a desenvolver os custos com o acondicionamento a frio são mais altos quando comparados com os custos que impliquem armazenamento do contentor num local fresco e seco (por exemplo, enlatados)

Em termos de mercado as lamas salinas poderão ser disponibilizadas, em porções individuais, para evitar o armazenamento do produto que não foi usado e diminuir o desperdício. Contudo, desta forma, o produto terá um valor elevado e fora do “target” concorrencial.

Caso estes produtos venham a ser estudados do ponto de vista terapêutico será necessário recorrer a ensaios clínicos que possam comprovar a sua eficácia.

As análises microbiológicas realizadas nas formulações desenvolvidas com as lamas beneficiadas, dessalinizadas e esterilizadas termicamente, tendo em vista a eventual utilização das lamas/peloides em dermoterapêutica e dermocosmética, revelaram a existência de bactérias patogénicas. Assim sendo, conclui-se que o tratamento térmico aplicado previamente nas lamas secas, não é suficiente para erradicar este tipo de microorganismos, uma vez que estes estão protegidos por efeito da baixa condutividade térmica do sistema.

Capítulo 12

Lamas de Salinas de Aveiro: Da investigação ao mercado, uma breve abordagem

12.1 Introdução

Mercado do Turismo de Saúde e Bem-estar

De acordo com o estudo sectorial do Gabinete de Estudos da Associação Empresarial de Portugal (AEP) publicado em 2009, a análise efectuada tendo como base um horizonte de 10 anos refere que é possível ao sector (Mercado de Saúde e Bem-estar) imprimir uma velocidade de crescimento anual acumulado na ordem dos oito por cento.

O estudo fundamenta a sua previsão referindo que esta estimativa se situa no ponto intermédio das previsões de crescimento deste mercado ao nível internacional (5-10 por cento), pois há que considerar que Portugal parte de um volume de actividade reduzido neste sector (pelo que o potencial de crescimento é relativamente maior e mais rápido que noutros destinos já consolidados) e que o custo dos investimentos necessários ao desenvolvimento de projectos volumosos é elevado, facto que pode provocar um crescimento relativamente mais lento do que o conjunto do mercado.

Ao nível de spas (Centros de Bem-estar), de acordo com o estudo anteriormente citado, o nosso país dispõe de instalações modernas inseridas em hotéis de categoria alta mas, em quantidade insuficiente para se posicionar internacionalmente como um destino de bem-estar, pelo menos no imediato. As instalações na sua maioria são recentes (estão no mercado há cerca de 15 anos) e têm pequena dimensão. O referido estudo estima uma taxa de crescimento médio anual do volume de negócios de 11%.

Os clientes dos hotéis portugueses com instalações de spa & bem-estar vêm atraídos por outras motivações que não o produto Saúde e Bem-estar. Estas instalações apenas reforçam a qualidade e oferta do hotel. De acordo com a Associação das Termas de Portugal (2014) só as Estâncias Termais podem proporcionar em simultâneo usufruir dos recursos lúdicos, turísticos e terapêuticos.

A maioria das Estâncias Termais desenvolveram esforços no sentido da diversificação e promoção da sua oferta tendo investido na qualificação dos recursos

humanos e na modernização de equipamentos para melhor responderem às novas necessidades e hábitos de consumo. Naturalmente, a requalificação dos balneários permite atrair outros mercados como é o caso do exigente mercado Alemão, de acordo com a Associação das Termas de Portugal (2014) este mercado é estratégico. Assim sendo, a Associação das Termas de Portugal marcou presença pela primeira vez na Feira Internacional de Turismo de Berlim (ITB).

Já em Novembro de 2007 o Director-Coordenador do Banco Espírito Santo Research apresentava um trabalho intitulado “spa Termal Oportunidades de Investimento e de Negócio”, no qual reforçava a necessidade de:

- Evoluir para um conceito de Termalismo de Saúde e Bem-Estar, com ofertas segmentadas em espaços exclusivamente dedicados ao Termalismo, em coexistência com oferta alargada de actividades de lazer e recreio;
- Potenciar e dinamizar os segmentos de negócios complementares, como o engarrafamento e distribuição de água mineral natural, a geotermia, a cosmética e o Turismo Estético e de Bem-Estar;
- Criação e divulgação do conceito (marca e produto) “Termas de Portugal”, para o qual será preponderante o envolvimento integrado dos diversos operadores do sector.

É importante referir que:

O Programa de Acção Saúde e Bem-Estar (2009) refere que a vulgarização da terminologia spa contribui para a possibilidade de todas as Unidades Hoteleiras e *Resorts* que disponham de facilidades poderem concorrer no mercado de Saúde e Bem-Estar, não havendo projecto actual que não contemple esta infraestrutura spa.

As Unidades de spa têm como objectivos a cosmética e bem-estar, quando as Termas e a Talassoterapia têm como objectivos fins terapêuticos.

12.2 Análise S.W.O.T. do projecto lamas de salinas de Aveiro

Pontos Fortes

- i. Existência de massa crítica no projecto;
- ii. A caracterização das propriedades das lamas de salinas e ensaios de aplicabilidade, boa plataforma para eventual validação clínica;
- iii. Quaisquer que sejam os futuros desenvolvimentos, o uso nas Termas e spas portugueses dos *peloides* que venham a ser produzidos com as lamas, passará sempre, em primeiro lugar, pela sua validação clínica e, em segundo lugar, pelo seu reconhecimento tal como já sucede com a água mineral

natural ou água mineromedicinal, considerada medicamento pelo SNS (*in* Gomes & Silva, 2010);

- iv. A existência de locais onde são usadas lamas salinas, particularmente no Mar Morto, Eslovénia e Cuba, com resultados clínicos e cosméticos muito relevantes.

Pontos Fracos

- i. A falta de certificação das lamas com origem nas salinas;
- ii. Inexistência de Entidade Certificadora Europeia de peloides (Veniale *et al.*, 2007);
- iii. Nas Termas e spas de Portugal já não se aplicam *peloides* de origem portuguesa. Tempos houve e pouco distantes em que, por exemplo nas Caldas de Vizela, eram aplicados *peloides* preparados com lama originária da Ria de Aveiro;
- iv. O elevado custo para posicionar uma marca no mercado; uma marca é um elemento essencial para a diferenciação e sucesso de um produto;
- v. O desconhecimento do estado das salinas abandonadas mas com viabilidade (algumas destas, perdidas devido ao transporte pela maré dos materiais lodosos);
- vi. Salinas desactivadas e convertidas em viveiros de peixe.

Oportunidades

- i. Crescimento da procura do produto Termalismo de saúde e bem-estar: evolução do conceito termal que, para além do tratamento e prevenção de doenças, começou também a dedicar-se a um novo tipo de mercado, o do turismo estético e de bem-estar;
- ii. Em Portugal e na Europa há uma apetência crescente de *peloides* para fins terapêuticos e cosméticos em Centros Termais, em Centros de Talassoterapia e em spas;
- iii. Aumento da sensibilidade das pessoas pelos produtos naturais. Segundo Pombo & Oliveira (2013), o mercado global da cosmética tem demonstrado nos últimos anos uma crescente procura por ingredientes naturais com propriedades diferenciadoras, tais como lamas e argilas funcionais. No entanto, no campo das argilas e das lamas, parece haver um predomínio das lamas provenientes de ambientes extremos e exóticos, tais como o Mar Morto e Amazónia.

Ameaças

Contaminações naturais e antropogénicas das lamas;
A avaria e/ou inexistência de equipamentos;
Falta de investimento.

12.3 Mercado de cosméticos contendo lamas de salinas

Alguns exemplos de Laboratórios que usam lamas de salinas: Ahava – Dead Sea Laboratories (Israel), Goldi (Israel), Jericho Skin Care (Israel), Avani (USA), Ashtar (Israel), Alma da Flor (Portugal), LACEMI (Cuba) e Iepa vida (Eslovénia).

Presentemente existe no mercado um leque enormíssimo de produtos ditos com efeitos terapêuticos e cosméticos que incorporam na sua composição lamas de salinas, exemplificados nas Figuras 12.1, 12.2, 12.3, 12.4, 12.5, 12.6, 12.7, 12.8, 12.9 e 12.10 seguintes:



Fig. 12.1 - Dermud Creme para Mãos, de Hidratação Intensiva, contém lama do Mar Morto, Laboratórios AHAVA.



Fig. 12.2 – Máscara de rejuvenescimento que contém lama do Mar Morto, Goldi Dead Sea mysteries.



Fig.12.3 - Lama do Mar Morto para espalhar pelo corpo, Laboratório Jericho Skin Care.



Fig.12.4 - Shampoo contendo lama do Mar Morto na sua composição, Laboratório Jericho Skin Care.



Fig. 12.5 – Sabão contendo lama do Mar Morto, Laboratório AVANI – Dead Sea Cosmetics.



Fig.12.6 - Mascara facial contendo lama do Mar Morto, Laboratórios Ashtar.

Nota: “Certified free from Pathogenic Bacteria Staphylococcus and Streptococcus by Environmental Laboratory, Microbiological & Chemical Analysis in Jordan”



Fig.12.7 – Lama do Mar Morto, Alma da Flor (Portugal).



Fig.12.8 - Fango Ecológico Termal Exportable (nome do produto), LACEMI contendo lamas extraídas de salinas cubanas, como BIDOS (Matanzas), Cuba.



Fig.12.9 – MudNett, lama natural do lago Techirghiol, Green Family.

A Lama natural do lago Techirghiol, Roménia, é comercializada pela Green Family (2014). Esta empresa faz referência, na sua página na Web, ao cumprimento de uma norma ISO 9001, e que os seus produtos são aceites pelo Instituto Nacional de Recuperação, Medicina Física e de Balneoterapia e reconhecidos pelo Ministério da Saúde.



Fig. 12.10 - Linha de produtos (água de salmoura, sais de banho, sal “peelings” e lama salina, lepa vida) in Glavaš & Kovač (2014b).

O Laboratório “lepa vida” tem no mercado uma linha de produtos com efeitos terapêuticos e cosméticos (Fig.12.10), provenientes das salinas Piran, localizadas no Parque Natural Salinas Sečovelje, Eslovénia. O exemplo apresentado pode facilmente ser testado e implementado nas salinas de Aveiro. Todavia, verificou-se que nos produtos “lepa vida” não há qualquer referência a estudos clínicos e microbiológicos.

12.4 Avaliação

O crescimento da procura do produto Termalismo de Saúde e Bem-estar e do uso de peloides para fins terapêuticos e cosméticos em Centros Termais, em Centros de Talassoterapia e em spas são um bom indicador para os objectivos deste trabalho.

As lamas de salinas não podem ser patenteadas, pelo que a melhor forma de proteger o conhecimento deverá contemplar:

- Elaboração de comunicações e artigos técnicos e científicos;
- Publicação das investigações produzidas em revistas que preservem a autoria científica e assegurem os direitos de autor.

As lamas salinas/peloides investigadas que são objecto de manipulação, evidenciam potencialidades composicionais, no entanto são necessários ensaios futuros direccionados para o seu uso em balneoterapia (ensaios clínicos). Estes peloides poderão vir a ser protegidos através da Denominação de origem / Certificação se for criada uma Entidade Certificadora Europeia de peloides.

Caso se obtenham resultados através de ensaios a realizar futuramente que possibilitem e mereçam a protecção através de patente (caso de formulações), denominação de origem/certificação, como referido anteriormente, naturalmente, a abordagem de toda a envolvente será diversa desde as infraestruturas (salinas) até ao consumidor final.

A finalizar uma breve nota relativa aos cosméticos produzidos na Região de Aveiro contendo sal proveniente das salinas de Aveiro.

A Empresa Beleza do Sal está registada no Infarmed e os seus produtos são certificados. A oferta da empresa engloba três categorias, nomeadamente produtos alimentares, artesanato e a cosmética. Relativamente aos produtos cosméticos a empresa produz e comercializa os artigos seguintes: contendo na sua composição algas Fucus da região, um creme nutritivo (creme hidratante), um sabonete de glicerina e o outro aromático; contendo sal das salinas da região na sua composição, um sabão de sal (sabão artesanal), um esfoliante de sal, e sais de banho, Figuras (12.11, 12.12, 12.13, 12.14).



Fig. 12.11 - Sabão de sal, Beleza do Sal.



Fig. 12.12 - Esfoliante de sal, Beleza do Sal.



Fig. 12.13 - Sais de banho contendo sal, Beleza do Sal.



Fig. 12.14 - Instalações da empresa Beleza do Sal (junto ao canal de São Roque, Aveiro).

Localizada em Ílhavo a ALGAplus é uma empresa detentora da marca Sea Originals. Actualmente sob a designação Sea Originals, produz e comercializa sais de banho constituídos por um “pack” contendo sal e algas (da costa portuguesa) (Fig.12.15).



Fig.12.15 – Sal de banho com algas da marca Sea Originals.

Recentemente a marca Sandalum obteve o primeiro lugar no Coimbra “Startup Weekend”. É um projecto pessoal de antigas alunas de Biotecnologia e Biologia da UA que criaram um projecto de produção de cosméticos naturais sem adição de químicos sintéticos. Desenvolveram produtos tais como: sabonete à base de azeite e mel, gel de banho que também pode servir de shampoo, “baton” com cera de abelha, esfoliante à base de sal da Ria, e creme à base de azeite, entre vários outros.

Capítulo 13

Conclusões e propostas de trabalhos futuros

Zonografia geofísica

Salinas da Troncalhada

De acordo com as Figuras 5.10A, 5.11A, 5.12A, 5.15A, 5.18A, 5.20A, 5.23 e 5.24 é possível concluir que existe uma variação dos valores da resistividade eléctrica com a profundidade, antes e após a safra. Isto é, as medidas de resistividade eléctrica efectuadas em amostras recolhidas nos fundos dos diversos tanques mostram que existem trocas iónicas entre as salmouras, os geomateriais e as águas de Inverno até uma profundidade aproximada de 12cm.

Note-se que, na altura do Inverno até antes da safra, os tanques que compõem as salinas são inundados pela precipitação sazonal o que explica os valores elevados da resistividade eléctrica detectados até certa profundidade. Conclui-se ainda que a partir de 12cm, em termos médios, os valores da resistividade eléctrica não sofrem grande variação, ou seja, não há influência na resistividade do meio, antes e depois da safra, conforme Figuras 5.10A, 5.11A, 5.12A, 5.15A, 5.18A, 5.20A, 5.23 e 5.24.

Lateralmente conclui-se que a resistividade eléctrica diminui no sentido dos cristalizadores ou seja decresce no sentido da obtenção do processamento ou safra do sal, conforme Figuras 5.23 e 5.24. Este comportamento apresenta a mesma tendência, quer antes, quer após a safra.

Conclui-se que após 20 dias as amostras apresentaram o mesmo comportamento e valores de resistividade eléctrica muito semelhantes, conforme Figura 5.8.

Salinas de Santiago da Fonte

Nos cristalizadores

As medidas de resistividade eléctrica efectuadas em amostras recolhidas nos fundos dos cristalizadores mostram que ocorrem trocas iónicas entre as salmouras, os geomateriais e as águas de Inverno até uma profundidade aproximada de 12cm.

A amostra 1 (Fig.5.27A e Fig.5.27B) foi colhida no arranque da safra e, por opção, forçou-se a penetração para que o tubo amostrador alcançasse maior profundidade e deste modo pudesse ultrapassar a zona de drenagem. Concluiu-se que, o facto de a água neste tanque apresentar 1,25 de densidade e existir pouco sal precipitado, tal podia justificar os baixos valores obtidos para a resistividade e que a presença da zona de drenagem teria influência na resposta gráfica entre os 28 e 46cm de profundidade, aproximadamente.

Conclui-se ainda que as elevadas resistividades eléctricas medidas no topo das amostras (Fig.5.28A, 5.29A e 5.30A) são devidas há presença de sal e areia.

As resistividades eléctricas medidas abaixo do nível com sal e areia apresentam valores similares até ser atingida a zona de maior influência da drenagem que se situa à profundidade aproximada de 28cm (Fig.5.28A e Fig.5.29A).

A zonografia geofísica do sedimento em função da profundidade permitiu clarificar as respostas gráficas resultantes das medições das resistividades.

Nos pré-cristalizadores

Os valores de resistividade eléctrica medidos são baixos sugerindo alta concentração de sal (em solução). Nos 10cm do topo verificou-se que as linhas do gráfico se cruzavam, possivelmente devido à geometria, à presença de micro cristais de sal ou, eventualmente, a um problema de difusão da corrente (Fig.5.31).

Os valores medidos da resistividade eléctrica são baixos, no entanto, verifica-se que aumentam em profundidade (Fig.5.31).

As medidas da resistividade eléctrica das amostras colhidas ao longo do período definido apresentam valores semelhantes evidenciando um comportamento gráfico semelhante (Fig.5.31).

Equipamento para refinação e beneficiação de lamas

O equipamento desenvolvido (Fig. 6.4) e a metodologia adoptada (Fig. 6.12) para refinar e beneficiar as lamas do fundo dos tanques permitiram rejeitar, eficientemente, os calibres intermédios referentes às partículas de areia e silte e concentrar as partículas argilosas de menores dimensões conjuntamente com a matéria orgânica, de menor densidade, no denominado *overflow*.

Numa fase avançada da avaliação do equipamento foi colocado, excepcionalmente, apenas para despiste, um crivo com malha de abertura 180 μ m, no qual passava, continuamente, a polpa resultante do overflow (LSS). Concluiu-se que não há retenção de material.

As análises granulométricas constantes nas Figura 7.15 e na Figura 7.17 (LCS e LSS) do capítulo 7, que mostram 87.9% (LCS) e que 89.9% do material tem diâmetro inferior a 63 μ m e a Figura 6.16, verifica-se que estamos perante um regime misto de Stokes e de Newton.

Os calibres obtidos no produto final para uma velocidade ascensional de (0,74cm/s) entre 4 e 63micra (Fig.7.20, Capítulo 7) estão de acordo com o regime de Stokes e em desacordo com o regime Newton segundo o qual tenderiam a depositar-se no *underflow*.

Apesar do meio ser perturbado por uma corrente ascensional de bolhas de ar o regime de Newton que favoreceria calibres inferiores não prevalece. Parece que as bolhas de ar e espumas contribuem para transportar partículas de minerais argilosos e matéria orgânica através da flutuação natural mas não interferindo no regime.

Considerando o gráfico que consta na Figura 6.16, conclui-se que desde os calibres inferiores até ao cruzamento das rectas de Stokes e de Newton que constam no gráfico, o regime de Stokes prevalece e, após o referido cruzamento, toda a separação entra no regime de Newton.

A Figura 6.16 mostra o gráfico relativo à velocidade final *versus* diâmetro de partícula, nos regimes de Stokes e de Newton e para as densidades do meio (1.25 e 1.0). Ainda de acordo com o referido gráfico (Fig. 6.16) mostra-se que para o mesmo regime e densidades 1.25 e 1.0 as rectas projectadas parecem quase sobrepostas mostrando uma ligeiríssima variação.

De acordo com os resultados obtidos através das análises granulométricas realizadas nas lamas que são apresentados no capítulo 7 (estudo textural ou granulométrico) concluiu-se que o equipamento concentra uma maior percentagem de partículas finas.

O procedimento adoptado para a refinação/beneficiação das lamas das salinas, sumariamente representado no fluxograma (Fig.6.17) permitiu obter duas suspensões provenientes do *overflow*, LCS e LSS que, após decantadas e/ou centrifugadas

puderam/poderão ser utilizadas em ensaios para avaliação do potencial para uso terapêutico e cosmético.

Estudos texturais ou granulométricos

A análise granulométrica realizada na lama TQ mostra que cerca de 72,9% das partículas possuem grão inferior a 63µm e que cerca de 32% das partículas possuem grão inferior a 4µm. Por sua vez, a análise da distribuição do tamanho de grão na lama LSS mostra que ela é muito fina, 89,9% das partículas possuem grão inferior a 63µm e 41% das partículas possuem grão inferior a 4µm.

O estudo comparativo das análises granulométricas das lamas LCS e LSS mostram que as lamas LSS concentram uma maior percentagem de partículas finas.

O estudo comparativo entre as análises granulométricas LSS (*underflow*) e LSS (*overflow*) mostram que concentram uma percentagem similar de partículas finas. O processo de refinação, nesta fase, tem como principal objectivo a dessalinização da lama.

Análises mineralógicas das lamas e do sal

A análise por DRX realizada na amostra de lama TQ permitiu a identificação dos minerais seguintes: quartzo, moscovite, feldspato Na-Ca, feldspato K, calcite, halite, caulinite, ilite e esmectite. Por sua vez, a análise DRX realizada na amostra de lama LSS permitiu identificar os seguintes minerais argilosos: caulinite, ilite, esmectite e interestratificados ilite/esmectite e os minerais não argilosos quartzo, moscovite, feldspato Na-Ca e feldspato K. Comparativamente com a amostra TQ, a elevada concentração de minerais argilosos na amostra LSS permitiu uma melhor discriminação e identificação dos minerais argilosos. A ilite é o mineral argiloso dominante logo seguido por caulinite, ambos os minerais apresentando baixa ordem estrutural, reconhecida por máximos de difracção (00l) com perfil muito aberto e assimétrico

Através da DRX foi identificado, em particular, sulfatos de magnésio que se apresenta predominantemente sob a forma do mineral epsomite (sulfato de magnésio hidratado com a formula $[MgSO_4 \cdot 7H_2O]$). A *hexahydrate* (sulfato de magnésio hidratado com a formula $[MgSO_4 \cdot 6H_2O]$) outro mineral identificado, todavia, com menor representação.

Análises químicas das lamas e do sal

Verifica-se que o MgO existe em maior quantidade na lama LCS e em percentagem muito similar na lama LMM; no entanto, na lama LSS o teor de MgO é muito baixo.

O S não foi identificado na LMM.

Devido à presença de sal na lama LCS e na lama LMM, é alto o teor de Cl, enquanto na lama LSS, como é dessalinizada, o teor baixo de Cl era espectável.

A lama LSS apresenta uma percentagem de SiO₂ mais elevada que a lama LCS. A razão deste resultado deve-se à maior concentração na lama LSS de materiais ricos em Si, como é o caso de filossilicatos.

De acordo com a Tabela 9.3 verifica-se que as lamas LCS e LMM possuem composições químicas aproximadas, exceptuando no que se refere aos elementos seguintes: SO₃ (não existente em LMM) e CaO (elevado em LMM e baixo em LCS).

Verifica-se da comparação das análises químicas das lamas LCS, LMM e LSS que o Mg está em maior quantidade na lama LCS, situação muito similar na LMM. Segundo Gomes & Silva (2006a) o Mg é um elemento bioessencial, portanto, um bom indicador para que a lama LCS possa proporcionar benefícios terapêuticos.

Conclui-se que, de acordo com os gráficos apresentados nas Figuras 9.7, 9.8, 9.9 e 9.10, e de uma forma geral, a variação da composição química em profundidade não é significativa. Salienta-se que no cristalizador e no pré-cristalizador o teor de bromo (Br) diminui em profundidade e que o teor de iodo (I) aumenta em profundidade apresentando teor mais alto no pré-cristalizador comparativamente ao cristalizador. No cristalizador o teor de bário (Ba) aumenta da primeira subamostra para a segunda, não apresentando grandes variações nas restantes subamostras e, no pré-cristalizador a tendência inicial do teor deste elemento é similar, no entanto, neste caso, constata-se um aumento progressivo em profundidade; no cristalizador o teor de crómio (Cr) ocorre em maior quantidade à superfície. No pré cristalizador o teor de molibdénio (Mo) diminui em profundidade, o teor de tório (Th) aumenta em profundidade e o teor de chumbo (Pb) é mais alto à superfície, diminuindo em profundidade até à quarta subamostra (1P4).

Os resultados das análises químicas efectuadas por FRX às oito amostras do sal resultante da evaporação das amostras de água colhida nos mesmos tanques, quatro amostras no pré-cristalizador e quatro amostras no cristalizador, das salinas de Santiago da Fonte, em diferentes épocas (arranque da safra, durante a safra e no final da safra) mostram variações percentuais dos elementos analisados durante a

campanha, sendo a mais significativa as correspondentes ao magnésio (Mg), ao sódio (Na) e ao cloro (Cl), evidenciando este último elemento um comportamento inverso ao do Mg, (consultar Tabela 9.8). As variações percentuais dos elementos, ao longo da campanha, deverão ser consequência, principalmente, da variação da densidade da água, por sua vez dependente da temperatura da água que é condicionada pelas condições climáticas semanais e da experiência do marnoto.

Concluiu-se que o método mais eficiente para concentrar e extrair da fase líquida das LCS um sal rico em magnésio é aquele do qual resulta o sal com referência CSCA-L1. Verifica-se ainda que usando esta metodologia o sal CSCA-L1 é pobre em sódio comparativamente ao sal das outras duas amostras.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9.9 conclui-se que o método de extracção para obtenção de um licor é viável. O referido licor poderá, no futuro, ser incorporado ou nas lamas LCS e LSS para potenciar o efeito terapêutico de um dos produtos obtidos, ou no design e formulação de um peloide a preparar em trabalhos futuros.

As análises à presença de mercúrio efectuadas nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte, revelaram, de acordo com a bibliografia consultada e citada no subcapítulo 9.8.2, que os resultados obtidos estão abaixo dos valores máximos considerados nefastos para a saúde humana.

A análise geoquímica à presença de metais pesados nas lamas das salinas da Troncalhada e de Santiago da Fonte revelou, de acordo com a bibliografia consultada e citada no subcapítulo 9.8.2, que os resultados se encontram abaixo dos valores máximos considerados nefastos para a saúde humana.

O valor de pH medido nas lamas com sal e na água da salina é ácido.

O valor do pH determinado nas lamas sem sal (dessalinizadas) é neutro.

Os resultados apresentados mostram que a água proveniente da salina tem pH ácido, influenciando o valor de pH das lamas com sal (lamas misturadas com água da salina). Este facto é reforçado pelo pH medido nas lamas sem sal, ou seja, após serem dessalinizadas.

De acordo com a bibliografia consultada apresentada nas Tabelas 9.12 e 9.14, os valores da concentração de alguns elementos tóxicos ou que possam ser tóxicos, identificados e quantificados através dos diversos métodos de análise e equipamentos apresentados neste capítulo (9), situam-se dentro de limites aceitáveis para o objectivo

pretendido. Mas, a toxicidade efectiva depende não apenas da concentração mas, essencialmente, da biodisponibilidade dos elementos potencialmente tóxicos.

O teor de matéria orgânica estimado nas lamas TQ foi cerca de 3,00% em massa e, o teor de matéria orgânica estimado nas lamas LSS foi cerca de 3,43% em massa.

Os principais compostos orgânicos não polares identificados nas extracções das duas amostras TQ e LSS foram alcanos de cadeia longa (C10-C21) e de alguns ésteres de cadeia longa. A origem destes compostos pode ser atribuída à degradação de plantas ou a subprodutos da acção microbiana (Curri *et al.*, 1997). Também foi encontrado algum enxofre elementar nas extracções.

Nos extractos dos compostos polares, foi possível identificar ésteres que podem derivar de ácidos gordos lineares e substituídos, cicloalcanos, alcanos de cadeia longa e cetonas. Estes compostos também podem ser provenientes da degradação de plantas ou de subprodutos da acção microbiota (Curri *et al.*, 1997).

Em todos os extractos, foi possível identificar ftalatos e outros compostos aromáticos. Não é fácil atribuir a sua origem; no entanto, os ftalatos são, rotineiramente, identificados em amostras ambientais. Estes compostos são de origem sintética, estando o seu grau de toxicidade, actualmente, em discussão (Oros & David, 2002).

Os mecanismos envolvidos nos efeitos terapêuticos da peloterapia ainda estão em estudo, no entanto, é possível afirmar que alguns compostos orgânicos e inorgânicos são os responsáveis pelos efeitos terapêuticos dos peloides, incluindo a possibilidade de sinergismo entre eles (Odabasi & Gul, 2007).

Nas salinas de Santiago da Fonte foram encontrados alguns compostos orgânicos que podem ser responsáveis pelos efeitos terapêuticos desta lama. Por exemplo: os alcanos de cadeia longa pelo efeito que têm na conservação da humidade, na adsorção de toxinas e efeitos anti-inflamatórios, assim como poderem influenciar, fortemente, as propriedades fitoquímicas desta lama (Asinger, 1959).

Os ésteres de cadeia longa encontrados podem derivar de ácidos gordos, tendo sido relatado que possuem actividade biológica antioxidante, bem como, propriedades analgésicas e anti-inflamatórias e anti-neoplásicas (Asinger, 1959).

Formulações

Observou-se que para concentrações de lama inferiores a 10% as formulações apresentam perfeitas condições em termos de estabilidade física, como comprovam os ensaios de viscosidade e textura realizados.

Conclui-se que para concentrações de lama 4%, 5% ou 6% as formulações apresentaram-se em perfeitas condições em termos de estabilidade física, como comprovam os ensaios de viscosidade e textura (firmeza e adesividade) realizados.

Para concentrações superiores aos valores referidos verificou-se que começou a ocorrer alguma instabilidade física.

A base utilizada para incorporação das lamas em concentrações inferiores a 10% revelou-se bastante satisfatória face aos resultados obtidos com os ensaios efectuados.

Apesar da dessalinização parcial das lamas verificou-se que a estrutura tridimensional do gel foi, novamente, afectada pelos teores de sais residuais presentes, originando a liquefacção do produto ao fim de 30 dias.

Este facto e, ainda, a dificuldade de garantir a estabilidade física e microbiológica após esterilização do produto acabado, levou-nos a reconsiderar a estratégia previamente definida e a implementar a seguinte metodologia:

- 3) Preparação de formulação ou peloide extemporâneo constituído por lama (LSS) esterilizada num estado de desidratação o mais completo possível mas, ainda trabalhável;
- 4) Adição de água enriquecida em elementos químicos funcionais (por exemplo, S e Mg, de sulfatos de magnésio precipitados e extraídos da água do cristalizador), devidamente esterilizada, em conformidade com o procedimento proposto por Gomes *et al.* (2014).

Microbiologia

Pelo facto de terem sido identificados microorganismos patogénicos nas lamas TQ, LCS e LSS conclui-se que, para que o produto preencha os requisitos constantes no Regulamento (CE) N°1441/2007 de 5 Dezembro 2007, no Guia do “Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for the testing of cosmetic substances and their safety evaluation, 8 revision, N° SCCS/1501/12” e no Programa de Vigilância Sanitária em Estabelecimentos Termas do Departamento de Saúde Pública da ARS (Portugal), a lama deve passar por um autoclave e, de imediato, o contentor deve ser

selado. De acordo com os resultados obtidos, esta metodologia é eficiente na esterilização das lamas. Após a abertura do contentor, as lamas devem ser aplicadas, não devendo ser armazenadas; poderão, possivelmente, ser colocadas no frigorífico mas por tempo nunca superior a dois dias após a abertura. Este é um ponto que deverá ser analisado e avaliado em trabalhos futuros.

O equipamento de esterilização por pressão não foi eficaz na erradicação dos microorganismos patogénicos. Espera-se que, em trabalhos futuros, alterando os parâmetros de pressão e período de tempo agora usados, possa ser conseguida a erradicação dos referidos microorganismos. O equipamento referido poderá ser uma opção para o objectivo vigente, no entanto, o uso desta metodologia obriga que a temperatura de armazenamento seja aproximadamente de 4°C.

As análises microbiológicas realizadas nas formulações desenvolvidas com as lamas beneficiadas, dessalinizadas e esterilizadas termicamente, tendo em vista a eventual utilização das lamas/peloides em dermatoterapêutica e dermocosmética, revelaram a existência de bactérias patogénicas. Assim sendo, conclui-se que o tratamento térmico aplicado previamente nas lamas secas, não é suficiente para erradicar este tipo de microorganismos, uma vez que estes estão protegidos por efeito da baixa condutividade térmica do sistema.

Mercado

Do ponto de vista do mercado, para uma eventual distribuição e exposição dos produtos, os custos com o acondicionamento a frio são mais altos quando comparados com os custos que impliquem armazenamento do contentor num local fresco e seco (ex: enlatados).

Em termos de mercado as lamas salinas poderão ser disponibilizadas, em porções individuais, para evitar o armazenamento do produto que não foi usado e diminuir o desperdício. Contudo, desta forma, o produto terá um valor elevado e fora do “target” concorrencial.

A colocação no mercado deste material pressupõe a disponibilidade deste recurso natural. Verificamos que podem ser utilizadas as lamas resultantes dos trabalhos de preparação dos tanques que são rejeitadas pelos marnotos.

Tendo em vista o eventual uso da lama proveniente das salinas, concluímos que deve ser seguida a metodologia proposta no fluxograma apresentado na Figura 13.1 seguinte.

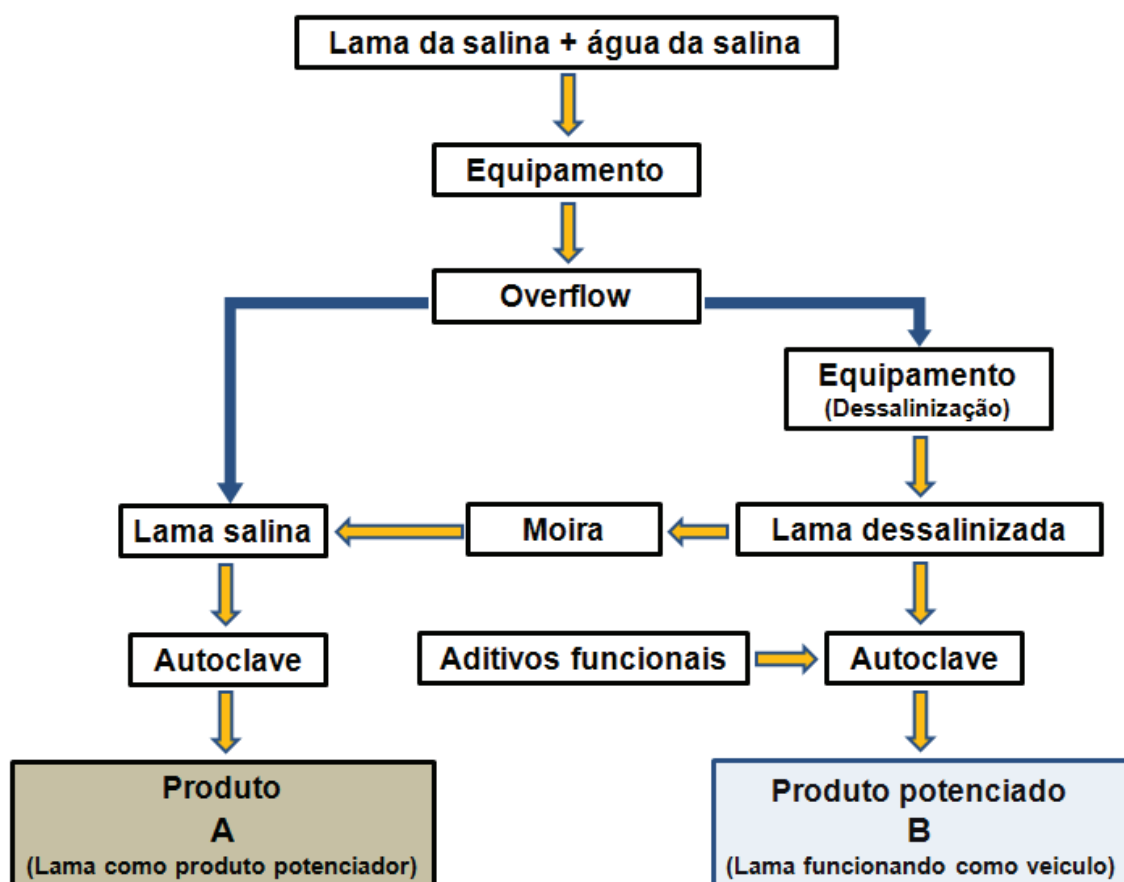


Fig.13.1 – Fluxograma da refinação e beneficiação das lamas.

Caso estes produtos finais venham a ser estudados do ponto de vista terapêutico será necessário recorrer a ensaios clínicos que possam comprovar a sua eficácia.

As lamas salinas/peloides investigadas que são objecto de manipulação, evidenciam potencialidades composicionais, no entanto são necessários ensaios futuros direccionados para o seu uso em balneoterapia (ensaios clínicos). Estes peloides poderão vir a ser protegidos através da Denominação de origem / Certificação se for criada uma Entidade Certificadora Europeia de peloides.

Caso se obtenham resultados através de ensaios a realizar futuramente que possibilitem e mereçam a protecção através de patente (caso de formulações), denominação de origem/certificação, como referido anteriormente, naturalmente, a abordagem de toda a envolvente será diversa, desde as infraestruturas (salinas) até ao consumidor final.

Presentemente são produzidos na Região de Aveiro e, comercializados a nível nacional e internacional, diversos produtos cosméticos contendo sal proveniente das salinas de Aveiro.

O equipamento desenvolvido, presentemente, encontra-se em análise pela UATEC para efeito de se vir a requerer uma eventual protecção de propriedade intelectual.

Trabalhos futuros

Preparação, caracterização e desenvolvimento de formulações que incorporem lama de salinas ou de outro tipo, tendo em vista a produção de dois tipos de formulação/peloide, um para fins cosméticos, outro para fins terapêuticos.

Formulações cosméticas

Preparação das formulações contendo outros tipos de base (gel) e, eventualmente, aditivos funcionais compatíveis, em termos de estabilidade.

Verificação da estabilidade física e microbiológica das formulações em função do tempo e temperatura de armazenagem (stress térmico):

Determinação de parâmetros físicos:

-Reologia e textura.

Avaliação microbiológica

- Esterilização:

- Autoclave;

- Raios gama.

- Análises microbiológicas de acordo com o Guia do “*Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for the testing of cosmetic substances and their safety evaluation, 8th revision, N° SCCS/1501/12*”.

Seleção da formulação final.

Avaliação dos parâmetros físicos e microbiológicos no produto acabado, após abertura dos contentores.

Avaliação da eficácia dos conservantes utilizados.

Formulações terapêuticas

Os peloides naturais, ou quando estes são maturados em ambiente artificial, possuem, em regra, composição muito complexa, situação que dificulta a identificação dos constituintes responsáveis pela actividade terapêutica.

Por isso, uma nova linha de investigação foi proposta por Gomes *et al* (2014) para o desenvolvimento de peloides de composição muito simples: argila monomineralica de grau farmacêutico à qual é adicionada água mineral natural de grau medicinal.

A esta mistura podem ser adicionados aditivos funcionais naturais ou sintéticos, tais como sais ricos em magnésio, como é o caso dos sulfatos de magnésio que podem ser extraídos da salmoura dos cristalizadores das salinas.

O controlo microbiológico é crucial ao longo de todo o processo.

A Figura 13.2 mostra um fluxograma com as operações que levam à preparação do peloide simples pretendido. A argila monomineralica pode ser substituída por lama dessalinizada.

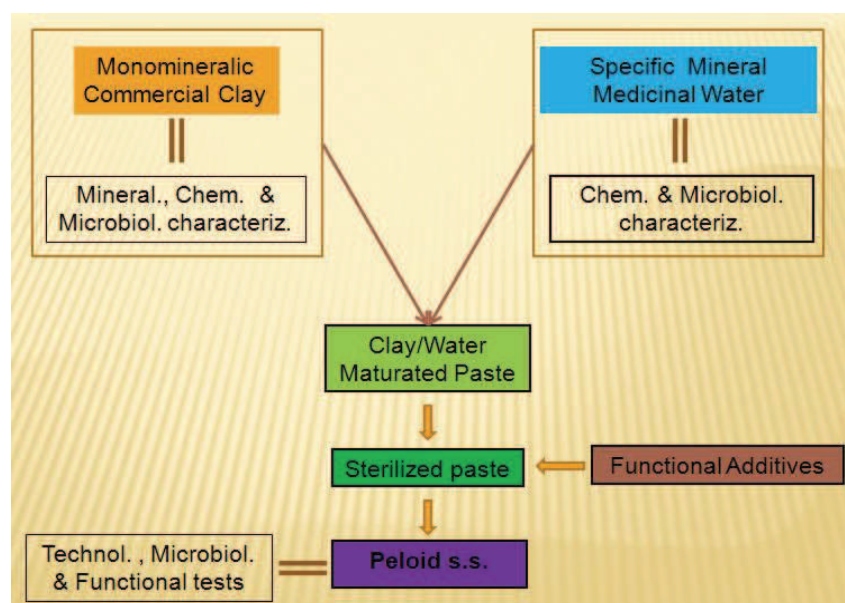


Fig.13.2 – Fluxograma (in Gomes *et al* 2014).

Pouco se sabe acerca da interacção real ou efectiva entre o pelóide (ex: Lama) e o corpo humano, situação que requer muita investigação e avaliação baseada em testes clínicos adequados executados por investigadores com formação especializada. Assim sendo o trabalho pode ser valorizado estabelecendo parcerias com outras universidades, laboratórios nacionais ou europeus multidisciplinares, por exemplo na área da medicina e farmácia.

Referências bibliográficas

Aitmukhanovich, D., Bilisbekovich, M., Kuttybekovich, A., Aiman, Y., Tokpanov, E. (2014) Physical and chemical microbiological analysis of the therapeutic mud of “Kossor” deposit of Alakol Lake, Life Science Journal 2014;11(5).

Armijo, F., Armijo, O., Iluminada, C., Aguilera, L., Maraver, F. (2007), Curva de enfriamiento de los peloides artificiales, proceedings do I Congresso IberoAmericano de Peloides, Nov 4-7, Baiona, Espanha, Vigo: Universidade de Vigo; p.237-242.

Asinger, F. (1959) Chemistry and Technology of Parrafin Hydrocarbons. Academie-Verlag.

Ayala, E. (2014) Los fangos mineromedicinales. Experiencia de su utilización en cuba. Consultado em 2014: http://www.hvil.sld.cu/download.php?categ=publicacion_book&fd=publicaciones&id_documento=4.

Barros, M., Santos, D., Ferreira, M., Silva, J., Amaral, M., Lobo, J., Gomes, J., Gomes, C. (2010) Estudos de pré-formulação de um pelóide anticelulítico com argila esmectítica da Ilha do Porto Santo, Libro de Resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides, (F. Maraver y M.I. Carretero, editores), Balneário de Lajarón, p.77-78.

Baschini, M., Piovano, E., Galindo, A., Dietrich, G., Setti, M. (2012) - Muds and salts from Laguna Mar Chiquita (or Mar de Ansenzuza), Córdoba, Argentina: natural materials with potential therapeutic uses, Anales de Hidrología Médica 2012, Vol. 5, Núm. 2, p.123-129.

Baumé, A. (2014) In Wikipédia consultada em 2014, http://pt.wikipedia.org/wiki/Graus_de_Baum%C3%A9.

Bulganearu V. (2014) The protection and management of saline lakes of therapeutic value in Romania, consultado em 2014: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02905908>.

Carretero, M. (2002) Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review, Applied Clay Science, 21,155-163.

Carretero, M., Gomes, C., Tateo, F. (2006) Clays and Human Health, Handbook of Clay Science, Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (editors), Developments in Clay Science, vol.1, 717-741.

Carretero, M., Pozo, M. (2007) *Mineralogia Aplicada: Salud y Medio Ambiente*, editor Thomson, Madrid, 406p.

Castro, F., Suarez, O. (2006) Curvas de enfriamento de los peloides españoles – Propriedades térmicas, Anales de Hidrologia Médica, vol.1, 97 – 110.

Corrêa N., Júnior F., Ignácio R., Leonardi G. (2005) Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. 41(1):73-8.

Curri, S., Bombardelli, E., Grossi, F. (1997) Observations on organic components of thermal mud: Morphohistochemical and biochemical studies on lipid components of mud of the Terme dei Papi (Laghetto del Bagnaccio, Viterbo). Clinical bases of the interpretation of biological and therapeutic actions of thermal mud. Clin. Therapeut., 148, 637-654.

Dead Sea (2014) Consultado em http://en.wikipedia.org/wiki/Dead_Sea_

Ecosal (2014) Ecosal Atlantis consultado em 2014: <http://ecosal-atlantis.ua.pt/index.php?q=pt-pt/content/salgado-de-aveiro>.

Ferreira M., Santos D., Amaral M., Silva J., Gomes C., Gomes J. (2009a) Formulações de aplicação tópica contendo areia carbonatada biogénica do Porto Santo e produtos complementares de hidratação, livro de resumos, Encontro Internacional de Termalismo e Turismo Termal & III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Açores, INOVA (editores),199-206.

Ferreira M., Santos D., Amaral M., Silva J., Gomes C., Gomes J. (2009b) Desenvolvimento de formulações sólidas de produtos dermocosméticos utilizando pedra-pomes da ilha de S. Miguel, livro de resumos, Encontro Internacional de Termalismo e Turismo Termal & III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Açores, INOVA (editores) 195-199.

Ferreira M., Santos, D., Silva, J., Amaral, M., Lobo, J., Gomes, J., Gomes C. (2010a) Aplicação de argilas esmectíticas da Ilha do Porto Santo em máscaras faciais, Libro de Resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides, (F. Maraver y M.I. Carretero, editores), Balneario de Lajarón, p.30-31.

Ferreira M., Santos, D., Silva, J., Amaral, M., Sousa Lobo, J., Gomes, J., Gomes C. (2010b) Desenvolvimento de formulações contendo argila esmectítica e areia carbonatada biogénicas da ilha do Porto Santo para aplicação em máscaras de limpeza e branqueadoras, Libro de Resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides, (F. Maraver y M.I. Carretero, editores), Balneário de Lajarón, p.99-100.

FP9 (2008) Farmacopeia Portuguesa 9.0, INFARMED 2ºVolume, 2008, pág. 1462.

Glavas N., Kovac, N. (2014a) Healing mud from secovlje salt pans National Institute of Biology, Ljubljana, Slovenia, Consultado em 2014 na Web: http://www.ciesm.org/online/archives/abstracts/pdf/39/PG_0748.pdf.

Glavas N., Kovac, N. (2014b) Thalasso Spa center inside the salt pans: the experience of Sečovlje, Slovénia, consultado em 2014, http://eusalt.com/sites/www.eusalt.com/files/page-documents/11%20Glavas%20Neli%20-%20Thalasso%20Medical%20Centre%20in%20Secovlje%20Salt pans_0.pdf.

Gomes, A., Simões, M., Cavaleiro, J., Gomes, J., Silva, J., Gomes, C., Almeida, F., Santos, D., Amaral, M. (2013a) Study of the organic compounds existing in the mud from the salt pans of Santiago da Fonte, Aveiro, Portugal. Poster e resumo alargado, livro de resumos III Congresso Iberoamericano de Peloides (CIBAP), Açores, p340-347.

Gomes, A., Simões, M., Cavaleiro, J., Gomes, J., Gomes, C., Silva, J., Santos, D., Pontes, A. (2013b) A Study of the organic constituents of the volcanic mud from the “blue pool” of the Balneário da Coroa, São Miguel Island, Azores, Portugal, Poster, resumo alargado, livro de resumos III CIBAP, Açores, p 332-339.

Gomes, C. (1988) Argilas. O que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457pp.

Gomes, C. (1990) Minerais industriais matérias-primas cerâmicas, Instituto de Investigação Científica, Aveiro, 247 p.

Gomes, C. (2002a) Argilas: Aplicações na indústria, edição do autor, Aveiro, 338p.

Gomes, C. (2002b) Funções da ândoa nas marinhas de sal da Ria de Aveiro, Patrimónios nº2, revista de publicação semestral edição ADERAV, Aveiro, 160p.

Gomes, C., Silva, J. (2006a) *Os Minerais e a Saúde Humana: Benefícios e Riscos*, edição dos autores, 158p.

Gomes, C., Silva, J. (2006b) Products based on clay, mud, and sand with interest for balneotherapy, *Clay Science*, 12, Supplement 2, The Clay Society of Japan, 228-232.

Gomes, C., Silva, J. (2007) Clays and clay minerals in Medical Geology, *Applied Clay Science*, 36, 4-21.

Gomes, C., Silva, J., Sequeira, C., Gomes, J. (2008) Potentialities for therapeutic purposes of the biogenic carbonate sand occurring in some islands of the Macaronesia Archipelago based on their unique chemical and physical properties. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3) 332-343.

Gomes, C., Silva, J. (2009) Peloides: tipologia, propriedades, preparação e funções, livro de resumos do Encontro Internacional de Termalismo e Turismo termal, III Fórum Ibérico de Águas Engarrafadas e Termalismo, Furnas, Açores.

Gomes, C., Silva, J., Sequeira, C., Gomes, J. (2009) Mineralogical and geochemical properties of the biogenic carbonate sand from Porto Santo Island (Madeira archipelago) that could justify its traditional use in the treatment of muscular-skeletal diseases, livro de resumos, International Symposium on Mineralogy, Environment and Health, França, P89.

Gomes, C., Silva, J., (2010) A geological approach to the typology and nomenclature of the essentially inorganic peloides, *Libro de Resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides*, (F. Maraver y M.I. Carretero, editores), Balneario de Lajarón, p.12-13.

Gomes, C., Silva, J., Gomes, J. (2011) Psammoterapia en la Isla del Porto Santo (Archipiélago de Madeira), *Anales de Hidrologia Médica*, Vol.4, p.11-32.

Gomes, C., Gomes, J. (2011) Clay and clay minerals in medical hydrology and climatology, livro de resumos do European Clay Conference (Euroclay), Turkey, p373.

Gomes, C. (2013) Naturotherapies Based on Minerals, *Geomaterials*, 2013, 3, 1-14.

Gomes, C., Carretero, M., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, J., Legido, L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. (2013c) Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary, Elsevier CLAY-02591.

Gomes, C., Silva, J., Gomes, J. (2014) Natural peloids versus designed and engineered peloids, Bol Soc Esp Hidrol Méd ISSN: 0214-2813 2015, Vol. 30, Núm. 1, 15-36.

Gomes, J., Almeida, F., Silva, J., Santos, Gomes, C. (2013d) Caracterização e beneficiação de lamas de salinas de Aveiro, Açores, Portugal, Livro de Actas do III Congreso Iberoamericano de Peloides (CIBAP), p 156-166.

Green Family (2014) Consultado em (2014)
http://www.mudnett.com/Mudnett_therapeutic_mud_full.pdf.

Israel travelling and tours (2014) – consultado em 2014: <http://www.israel-travel-and-tours.com/how-to-treat-scabies.html>.

Jones, D., Woolfson A., Brown A. (1997) Textural analysis and flow rheometry of novel, bioadhesive antimicrobial oral gels. Pharmaceutical Research. 14(4):450-7.

Krambeck, K. (2009) Desenvolvimento de preparações cosméticas contendo vitamina c; Dissertação de Mestrado de Tecnologia Farmacêutica, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, consultado em <http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/20766/2/DISSERTA%C3%83O.pdf>.

Lee, C., Moturi V., Lee Y. (2009) Thixotropic property in pharmaceutical formulations. Journal of Controlled Release. 136(2):88-98.

Leite, M. (1996) Fragmentação e classificação de rochas e minérios, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Mani, K., Salgaonkar, B., Das D., Bragança, J. (2012) Community solar salt production in Goa, Índia, consultado em 2013: <http://www.aquaticbiosystems.org/content/8/1/30>.

Mar Menor (2014a) consultado em 2014: http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,365,m,2584&r=ReP-2456-DETALLE_REPORTAJESABUELO.

Mar Menor (2014b) consultado em 2014: <http://www.euromarina.com/blog/mudtherapy-in-mar-menor/>.

Martins, F., Silva, A. (2007) “Velhos’Produtos Novos Consumos” in Actas do II Seminário Internacional sobre o SAL PORTUGUÊS - a articulação do sal português aos circuitos mundiais antigos e novos consumos, Aveiro/ Figueira da Foz/Leiria, 19-21.

Mindful minerals (2014) Consultado em 2014: <http://mindfulminerals.com/keratosis-pilaris-2/>.

Mumadona (959) Livro de D. Mumadona, Torre do Tombo Documento composto CÓDIGO DE REFERÊNCIA PT/TT/CSMOG/L1, consultado em 2014: <http://digitarq.dgarq.gov.pt/details?id=1380781>.

Norma Cubana (1998) Peloides. Especificaciones (Muds. Specifications), Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de la Habana.

Odabasi, E., Gul, H. (2007) Lipophilic components of different therapeutic muds species. J. Altern. Complement. Med. (Mary Ann Liebert, Inc.), 13, 1115-1118.

Oros, D., David, N. (2002) Identification and evaluation of unidentified organic contaminants In the San Francisco Estuary. RMP Technical Report San Francisco Estuary Regional Monitoring Program for Trace Substances. San Francisco Estuary Institute.

Otto C., Haydel S. (2013) Exchangeable ions are responsible for the in vitro antibacterial properties of natural clay mixtures. PLoS ONE 8(5): e64068.

Patents (2014) Cream composition comprising Dead Sea mud, consultado em 2014: <http://www.google.com.tr/patents/US6582709>.

Pita M. (2006) Consideraciones sobre el control sanitario de los fangos medicinales o peloides. Revista Cubana de Higiene y Epidemiología, v.44 n.3 Ciudad de la Habana Sep.-Dic. 2006.

Pombo M., Oliveira P. (2013) Lamas vulcânicas – factores de diferenciação no mercado mundial de cosméticos, Açores, Portugal, Livro de Actas do III Congresso Iberoamericano de Peloides (CIBAP), p 255-260.

Pozo, M., Carretero M. Eduardo Pozo, E., Juan Antonio Martín Rubí, J., Maraver, F. (2010) Caracterización mineralógica y química de peloides Españoles y Argentinos. Evaluación de elementos traza potencialmente tóxicos. Presentación nel II Congreso Iberoamericano de Peloides.

prof2000 (2014) Planta do salgado de Aveiro consultado em 2014, http://www.prof2000.pt/users/secjeste/arkidigi/mem_aveiro/SalgadoMapas.htm.

Programa de Acção Saúde e Bem-Estar (2009), agenda regional de turismo Publicado em 2009 consultado em 2014: file:///D:/documentos/Downloads/Agenda%20Regional%20de%20Turismo%20-%20Programa%20de%20Ac%C3%A7%C3%A3o%20Sa%C3%BAde%20e%20Bem%20Estar%20(2009).pdf.

Quintela, A., Terroso, D., Silva, E., Rocha, F. (2012) Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes, *Clay Minerals*, 47, 441–451.

Rambaud A., Rambaud J., Berger G., Pauvert B. (1986) Mesure et étude du comportement thermique des boues thermales. *Journal Français d'Hydrologie*, 17, Fasc 3, 293-302.

Rautureau, M., Liewig, N., Gomes, C., Katouzian-Safad, M., (2010) *Argiles et Santé: Propriétés et Thérapies*, editor Lavoisier, Paris, 178p.

Romero, J. (2010) Características de las aguas minerales y fangos, uso y control de la calidad de estos recursos, visitado em 10/2010, <http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/mednat/peloides.pdf>.

Sahai, N., Schoonen, A. (2006) Medical Mineralogy and Geochemistry, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v.64, 332p.

Sanchez J. Hernández, M. (2000) El termalismo cubano Centro Nacional de Termalismo “Víctor Santamarina” consultado em 2014: http://bvs.sld.cu/revistas/res/vol13_1_00/res04100.pdf.

Selinus O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (2005) *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*, Elsevier Academic Press, 812p.

Silva, J. (2003) Areia de Praia da Ilha do Porto Santo: Geologia, Génese, Dinâmica e Propriedades Justificativas do seu Interesse Medicinal, Madeira Rochas – Divulgações Científicas e Culturais, 1ª Edição, Porto Santo.

Slovenian (2014) Consultado em 2014: <http://en.slovenia-terme.si/offer/health/natural-healing-properties/therapeutic-mud-and-mineral-peloids/>.

Suárez, M., Gonzáles, P., Dominguez, R., Bravo, A., Melián, P., Herrera, I.; Blanco, D., Hernández, R., Fagundo, J. (2011). Identification of Organic Compounds in San Diego de los Baños Peloid (pinar del Río, Cuba). *The Journal of Alternative and Complementary Medicine* (Mary Ann Liebert, Inc.),17, 155-165.

Suraganova, S., Yessengabylova A., Bissekov, A., Sarbassov, Y., Kaisar, B. (2014) Sanitary and microbiological researches of therapeutic muds of the deposit "Kossor" of the Almaty oblast, *Life Science Journal* 2014;11(9).

Tateo, F., Summa, V. (2007) Element mobility in clay for healing use, *Applied Clay Science*, 36, 64-76.

Teixeira, F. (2011) A utilização das lamas em Portugal: passado e presente *Anales de Hidrología Médica* 2011, vol. 4, 129-141.

Termas de Portugal (2014) Consultado em 2014: <http://www.termasdeportugal.pt/terapeutica-termal/>.

Terroso, A. (2005) Argilas/ Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia, Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

The agrarian (2014) Consultado em 2014: <http://theagrarian.wordpress.com/2012/02/23/the-perfect-prescription/>.

Veniale, F. (1996) Argille curative: Antefatti, fatti e misfatti (Healing Clays: Previous facts, facts and wrong facts), Proc. Meeting "Argille Curative", salice Terme/PV, Gruppo Ital. AIPEA (F. Veniale, ed.), 1-11.

Veniale, F., Setti, M., Sogetti, F., Lofrano, M., Troilo, F. (1999) Esperimenti maturazione di geomateriali argillosi con acqua sulfurea e salso-bromo-iodica per la preparazione di fanghi "peloidi" termali e per trattamenti dermatologici, *Mineralogica Petrographica Acta*, XLII, 267-275.

Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessier, L. (2004) Formulation of muds for pelotherapy: Effects of "maturation" by different mineral waters, *Applied Clay Science*, 25, 135-148.

Veniale, F., Bettero, A., Jobstraibizer, P., Setti, M. (2007) Thermal muds: Perspectives and innovations, *Applied Clay Science*, 36, 141-147.

Viseras, C., Cerezo P., Mirchandani, J., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopes Galindo, A. (2006) Efecto de la “maduración” en las propiedades reológicas de peloides empleados en balnearios españoles e influencia en la mineralogía Y textura del componente arcilloso, *Materiales Arcillosos: de la Geología a las Nuevas Aplicaciones*,: (M.Suárez, M. A. Vicente, V. Rives y M.J. Sánchez, Editores). Salamanca, 279-290.

Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopes Galindo, A. (2007) Use of clay minerals semisolid health care and therapeutic products, *Applied Clay Science*, 37-50.

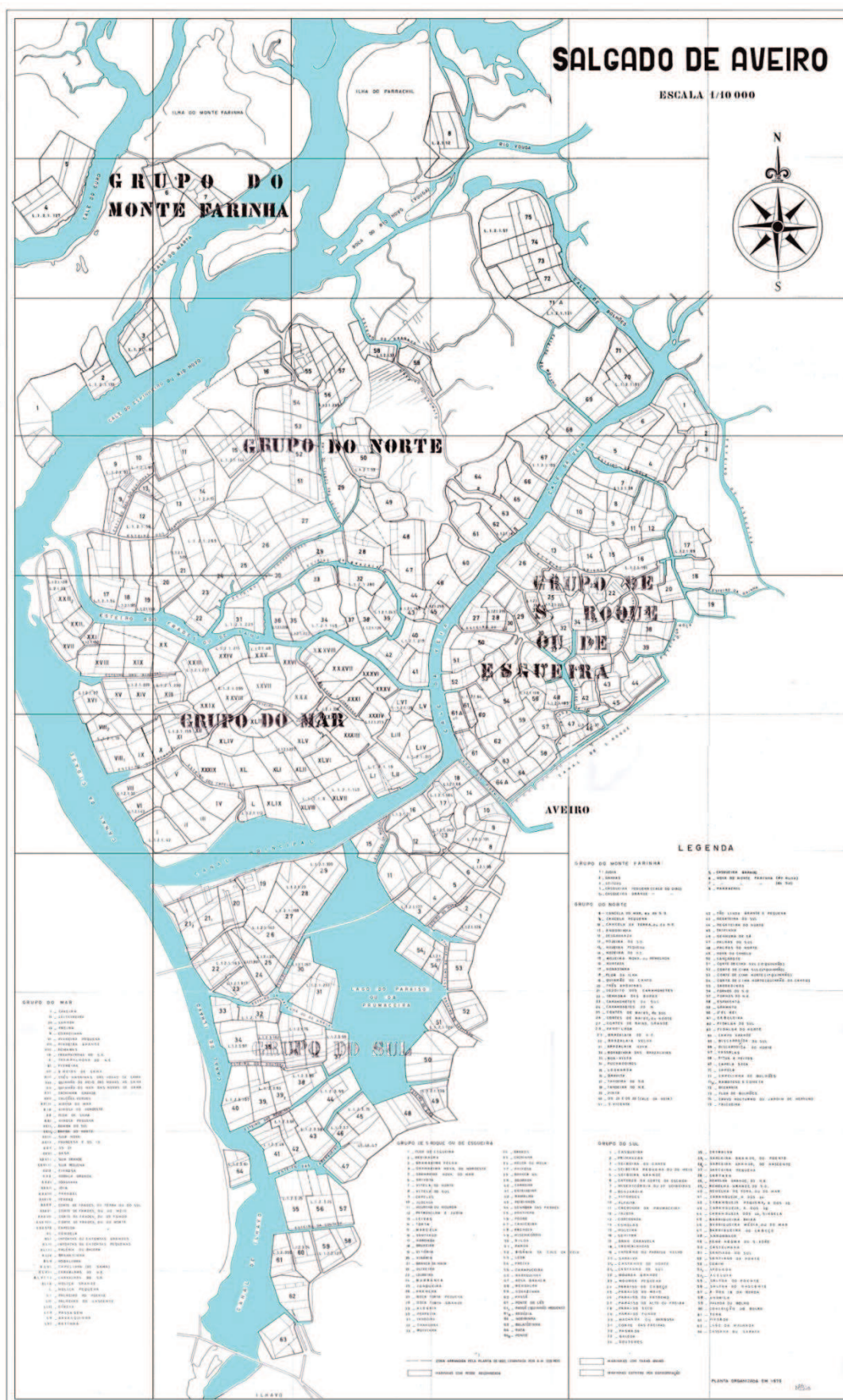
Williams, L., Haydel, S. (2010) Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. *Int Geol Rev.* 2010 Jul 1; 52(7/8): 745–770.

Williams L., Metge D., Eberl D., Harvey R., Turner A., Prapaipong P., Poret-Peterson A. (2011) What Makes a Natural Clay Antibacterial?, *Environ Sci Technol.* 2011 Apr 15;45(8):3768-73.

Wolmann, G. and Voigt, W. (2010) Solid–liquid phase equilibria in the system K_2SO_4 – $MgSO_4$ – H_2O at 318K, Georgia Wollmann, Wolfgang Voigt, *Fluid Phase Equilibria* 291 (2010) 151–153 Elsevier, journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid.

Anexos

Planta do salgado de Aveiro



Boletim de procedimento

Local (origem)		Temperatura do meio (°C)	
Referência da Amostra		Data de colheita	
Data do início do ensaio		Data do final do ensaio	
Razão			
Quantidades Iniciais			
Qtd de lama tal e qual (kg)		Qtd de água inicial em (kg) e (l)	
Pressupostos			
Tempo em moura (dias)		Tempo de agitação (horas)	
Densidades iniciais			
Densidade da água		Densidade da polpa após passar pelo crivo 500mm	
LAMA resultados obtidos			
Qtd de lama >500mm (kg)		Observações parciais:	
Qtd de Lama <u>Under</u> (kg) seca		Qtd de Lama <u>Over</u> (kg)	
Água			
Qtd de Água <u>Under</u> (l)		Qtd de Água <u>Over</u>	
Caudais			
Tempo de colheita (seg.)			
Caudal Under parcial		Caudal Over Parcial	

Caudal Under Final		Caudal Over Final	
Dessalinização			
Razão LCS:Água, (Kg)		Qtd de água doce em (kg) e (l)	
Qtd de Lama <u>Under</u> húmida(kg) Seca (Kg)		Qtd de Lama <u>Over</u> (kg) húmida(kg) Seca (Kg)	
Total de Rejeitados			
Qtd de Água salina Rejeitada (l)		Qtd de Lama Rejeitada (kg)	
Qtd de Água doce Rejeitada (l)			